

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I



TESIS DOCTORAL

**Estudio del comportamiento del ozono troposférico en
el observatorio de Izaña (Tenerife) y su relación con la
dinámica atmosférica**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Emilio Cuevas Agulló

Directora:

Elvira Zurita García

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0399-8

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid



* 5 3 0 9 5 3 7 7 3 6 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL
OZONO TROPOSFÉRICO EN EL
OBSERVATORIO DE IZAÑA (TENERIFE) Y
SU RELACIÓN CON LA DINÁMICA
ATMOSFÉRICA**

Emilio Cuevas Agulló

Estación VAM de Izaña
Instituto Nacional de Meteorología

Directora:
Dra. E. Zurita
Universidad Complutense de Madrid

Madrid, 1995

A mis padres.

Los agradecimientos que deseo expresar son numerosos porque afortunadamente he contado con muchas personas e instituciones, que en algún momento, y de un modo u otro, me han brindado una ayuda sin la cual este trabajo no hubiera podido realizarse.

A Elvira Zurita, directora de este trabajo, por el interés en el seguimiento del mismo a pesar de las dificultades debidas a la distancia, y por sus valiosos comentarios que han permitido mejorar notablemente este trabajo.

Al Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I, de la Universidad Complutense de Madrid, por las facilidades que me han ofrecido para la realización de este trabajo.

Al Instituto Nacional de Meteorología (INM), donde desarrollo actualmente mi labor investigadora, y en particular al Dr. Labajo, por proporcionarme la mayor parte de los datos utilizados en este trabajo y haberme brindado la posibilidad de estar desempeñando una actividad profesional que cubre todas las facetas de la investigación experimental: la implantación de nuevos equipos y sistemas, la adquisición de datos, el mantenimiento instrumental, la depuración y evaluación de datos, la confección de software y técnicas de análisis, y finalmente la interpretación de los resultados, ya que todo ello me han permitido abordar este trabajo desde una perspectiva privilegiada. Espero y deseo que con el grado de Doctor pueda representar al INM de una manera más eficaz en el campo de la investigación de la atmósfera.

A mis colegas del Servicio de Técnicas de Análisis y Predicción (STAP-INM), Ricardo Riosalido y Antonio García-Méndez, por haberme brindado la oportunidad de poder trabajar con ellos y cederme algunos resultados obtenidos en ese Servicio.

A Carmen Rus, Directora del Centro Meteorológico Territorial de Canarias Occidental (INM), que apostó desde el principio porque pudiera desarrollar mi tarea como investigador en el Observatorio de Izaña-INM, apoyando en todo momento las actividades de este Observatorio, y a mí, personalmente.

Quisiera que este trabajo constituyera un homenaje al personal del Observatorio Especial de Izaña (INM), y muy especialmente a la magnífica plantilla del Cuerpo de Observadores (Nacho Abad, Sergio Afonso, Braulio Aguilar, Pedro Carretero, Ramón Juega, Fernando Ory, Julián Pérez y Alberto Redondas), ya que con ellos he aprendido todo aquello que no se

enseña en la educación académica: la resolución rápida de problemas técnicos y logísticos con gran imaginación y sentido práctico. También con ellos he aprendido a valorar la enorme dificultad y la gran importancia de la adquisición rigurosa de datos y del mantenimiento instrumental, faceta ésta que no goza del reconocimiento suficiente, pese a ser la etapa imprescindible en cualquier investigación experimental.

To Dr. Rainer Schmitt, Director of MeteoConsult GMBH, for making available the data of the TOR project and for sharing with me some quite different points of view on surface ozone distribution which has, undoubtedly, enriched us both.

To Dr. Andreas Volz-Thomas (KFA-Jülich) for the interesting discussions on the OCTA campaign and on the European BOA project framework.

To Bernard Mendonca (NOAA/CMDL) for his wise advice and his continuous support to the Izaña project and to me, personally.

To Dr. Sam Oltmans (NOAA-CMDL) for his cooperation in the tropospheric ozone research.

To Prof. Joe Prospero (University of Miami) and to his team, for providing data of the AEROCE project and for the interesting scientific discussions.

A Pepa, mi mujer, compañera imprescindible en mi vida, e incansable avitualladora en las etapas más difíciles.

A mis padres, que siempre me estimularon a estudiar, dándome además, la mejor educación que se puede recibir: la proporcionada en el seno de la familia.

Y a todos aquellos compañeros y amigos que no han sido expresamente nombrados, pero que de un modo u otro han colaborado conmigo.

Índice

Pag.

Capítulo 1: Introducción.

1.1. Introducción histórica	1
1.1.1. Introducción histórica del ozono estratosférico.....	4
1.1.2. Introducción histórica del ozono troposférico.....	12
1.2. Estado actual de los estudios sobre ozono troposférico.....	17
1.3. Objetivos de este trabajo	19
1.4. Descripción de los capítulos.....	20

Capítulo 2: Aspectos meteorológicos de la región subtropical.

2.1. Condiciones meteorológicas locales.....	23
2.1.1. Generalidades.....	23
2.1.2. Análisis del viento.....	25
2.1.3. La inversión de temperatura.....	29
2.1.4. El mar de nubes.....	31
2.2. Procesos atmosféricos a escala sinóptica.....	33
2.2.1. El papel jugado por la célula de Hadley. La tropopausa en la vertical de Tenerife.....	33
2.2.2. La corriente marina de las Canarias: Su papel en la dinámica atmosférica subtropical.....	36
2.2.3. Trayectorias isobáricas: La opción inicial.....	36
2.2.4. Trayectorias isentrópicas: La solución del problema.....	42
2.2.4.1. Distribución anual de trayectorias isentrópicas atendiendo a su clasificación por sectores geográficos...42	
2.2.4.2. Distribución anual de trayectorias isentrópicas atendiendo a su clasificación por sectores geográficos y por alturas.....	50
2.3 La vorticidad potencial: la herramienta eficaz.....	54

Capítulo 3: Análisis de diferentes componentes atmosféricos como apoyo a la interpretación de las medidas de ozono.

3.1. El dióxido de carbono y el metano:	
¿Trazadores de contaminación por transporte de largo recorrido?.....	57
3.2 Los trazadores radioactivos: El ^7Be , trazador de masas de aire estratosféricas. El ^{210}Pb , testigo de masas de aire de origen continental.....	62
3.3. Los Aerosoles Metálicos Particulados, testigos de las intrusiones saharianas.....	67
3.4. Nitratos y sulfatos: los trazadores antrópicos por excelencia.....	71
3.5. Los precursores del ozono: HCNM, NOx y CO.....	76
3.6. El PAN, trazador de masas de aire de zonas industrializadas. ¿Siempre ?.....	82
3.7. El Ozono total en columna.....	83

Capítulo 4: El ozono superficial.

4.1. Introducción.....	93
4.2. Descripción de la instrumentación utilizada.....	94
4.3. Descripción de los datos.....	101
4.4. Selección de los datos.....	102
4.4.1. Período de medida.....	102
4.4.2. Datos utilizados en este trabajo.....	103
4.4.3. Análisis de las diferencias entre los valores diurnos y los nocturnos.....	105
4.5. Serie de datos de ozono superficial.....	107

Capítulo 5: Perfiles verticales de ozono. El ozono troposférico.

5.1. Introducción.....	119
5.2. Principio de medida de las sondas ECC.....	122
5.3. Descripción de la instrumentación utilizada.....	127
5.4. Programa de medidas y descripción de los datos.....	129
5.5. Perfiles verticales completos: El ozono en la estratosfera.....	132
5.6. Perfiles verticales en la troposfera:.....	138

5.6.1. La troposfera libre.....	138
5.6.1.1. Análisis de los perfiles verticales.....	138
5.6.1.2. Análisis por niveles.....	142
5.6.2. La capa de mezcla.....	144
5.7. Valores integrados del ozono troposférico.....	145

Capítulo 6: Procesos de transporte de ozono.

6.1. Introducción.....	149
6.2. Aspectos característicos de la distribución del ozono superficial y troposférico en Tenerife: Comparación con otras estaciones.....	149
6.3. Relación del ozono superficial con otros componentes atmosféricos.....	155
6.4. Análisis del ozono bajo diferentes situaciones meteorológicas: Análisis de episodios.....	162
6.4.1. Episodio del Atlántico Norte meridional.....	163
6.4.2. Episodios de Sáhara.....	165
6.4.3. Episodios de Europa.....	173
6.4.4. Episodios de intercambio estratosfera-troposfera.....	180
6.5. Modelos conceptuales de procesos dinámicos que afectan a la región subtropical.....	189
6.5.1. Modelos de intrusión sahariana.....	189
6.5.2. Modelo de intrusión estratosférica.....	191
6.5.3. "Climatología" de DANAs.....	193
6.6. Climatología del ozono superficial asociada a diferentes situaciones de transporte.....	196
6.7. Otros resultados obtenidos por diferentes autores que apoyan algunas conclusiones obtenidas en este trabajo.....	203
6.8. Discusión final acerca de la influencia potencial de posibles fuentes de ozono.....	205

Capítulo 7: Conclusiones.

7.1. Conclusiones sobre el ozono troposférico y superficial.....	211
7.2. Conclusiones sobre la dinámica atmosférica.....	212

7.3. Futuras líneas de investigación.....	213
--	------------

Apéndice A: Propiedades físicas, ópticas y químicas del ozono. Generalidades.

1. Propiedades físicas.....	215
2. Propiedades ópticas.....	216
3. Propiedades químicas.....	220

Apéndice B: Unidades empleadas en el estudio del ozono. Cálculos básicos.

Referencias	235
--------------------------	------------

Capítulo 1

Introducción

"It happens frequently that hypotheses or observations concerning ozone, which were seemingly forgotten long ago, have given rise to new research trends".

A. Kh. Khragian, 1975

1.1. Introducción histórica.

La presencia del ozono fue detectada hace siglos, en la antigua Grecia, cuando en los poemas épicos de Homero ya se citaba el olor característico que acompañaba a las tormentas y a los rayos, aunque naturalmente desconocían su origen. Tal y como relata *Khragian (1975)*, en 1840 el químico de Basilea, Christian Friedrich Schönbein (1799-1868), comunicó en una carta a Arago, director del observatorio de París, que de acuerdo con sus observaciones, el olor generado cuando se producían descargas eléctricas en el aire, incluyendo las tormentas, y el debido a la descomposición del agua por corriente voltaica tenían el mismo origen. Schönbein opinaba que este olor podía atribuirse a un gas, al cual denominó ozono (que en griego significa "olor"). Además, descubrió que el ozono era capaz de oxidar el hierro, el plomo, el arsénico y otros metales, descomponiéndose en el proceso.

Cuando Schönbein descubrió que el ozono podía despolarizar los electrodos de platino en el aire, sugirió a Arago que debía iniciarse la observación del ozono en la atmósfera, descubriendo poco tiempo más tarde un método muy sencillo y práctico para poder determinar la presencia de ozono en el aire. La técnica se basaba en la clasificación, en una escala visual arbitraria, de los diferentes tonos del azul que podía adquirir un papel impregnado en una solución de yoduro potásico (IK) y almidón, el cual era expuesto al aire, donde reaccionaba con el ozono que se encontraba en el mismo. Este método, a pesar de ser tan simple, fue utilizado en varios lugares de Europa para realizar observaciones del ozono, relativamente largas, como las llevadas a cabo por Karlinsky en Cracovia (Polonia) y Prestel en Emden. Incluso en Tenerife tenemos un ejemplo de la utilización de este método para medir ozono en la atmósfera. La Fig.1.1, muestra una reproducción de la hoja original donde se presentan los resultados de las medidas de ozono superficial que se realizaron en Tenerife en Noviembre y Diciembre de 1862, y en Enero y Febrero de 1863. Estas medidas se llevaron a cabo con motivo de una epidemia de fiebre amarilla que se produjo en Tenerife, ya que en aquella época atribuían al ozono atmosférico un papel muy importante como componente purificador del aire.

En 1874, Zittel realizó en Egipto una serie corta de observaciones, y resaltó el hecho de que la cantidad de ozono en el aire, sobre la arena del desierto era mucho mayor (7.3 en la escala de Schönbein) que en las cercanías del valle del Nilo (4.8). Probablemente, éste sería uno de los primeros trabajos en los que se realizó un análisis de la variación espacial del ozono, y lo que probablemente estaba detectando Zittel, era la buena anticorrelación que el ozono muestra con la humedad del aire.

A partir de finales del siglo XIX, las investigaciones del ozono en la estratosfera y en la troposfera, sobre todo a nivel de superficie, fueron abordadas de forma independiente, y con metodología e instrumentación distinta, hecho que continúa aun en nuestros días. Por esta razón, y a partir de aquí, la introducción histórica la desdoblaremos en dos "relatos" paralelos: En el primero se describirá la evolución histórica de la investigación del ozono estratosférico, y en el segundo se hará lo mismo para el ozono a nivel de superficie y en la troposfera.

OBSERVACIONES OZONOMÉTRICAS

ejecutadas por orden de la Junta general de Estadística con motivo de la aparición de la fiebre amarilla en esta Capital, desde 1º de Noviembre de 1862 en que se recibieron los útiles necesarios, hasta que cesó la epidemia en fin de Febrero de 1863.

Días.	1862.				1863.			
	Noviembre.		Diciembre.		Enero.		Febrero.	
	OZONO (1).		OZONO.		OZONO.		OZONO.	
	G de la mañana.	G de la tarde.	G de la mañana.	G de la tarde.	G de la mañana.	G de la tarde.	G de la mañana.	G de la tarde.
1	"	"	5	6	10	9	9	9
2	"	"	5	6	9	8	8	8
3	"	"	5	6	9	8	9	10
4	"	"	3	4	9	8	9	8
5	"	"	5	5	8	7	10	9
6	"	"	6	5	7	7	9	10
7	"	"	4	2	7	8	10	9
8	"	"	6	6	7	7	10	10
9	"	"	7	5	8	8	10	9
10	"	"	7	5	8	7	10	10
11	"	"	6	4	9	8	9	8
12	"	"	7	4	8	9	10	8
13	"	"	7	5	9	10	9	8
14	"	"	6	5	10	9	10	10
15	"	"	5	6	9	10	10	9
16	"	"	5	6	9	10	10	10
17	"	"	6	5	10	10	9	10
18	"	"	7	6	10	10	10	10
19	3	4	7	5	10	9	9	8
20	5	5	4	6	8	8	8	10
21	6	5	8	7	8	9	10	10
22	6	4	8	7	9	9	10	10
23	5	4	8	8	9	9	10	10
24	5	4	8	8	9	10	10	10
25	5	4	7	6	8	9	9	8
26	4	3	6	6	9	9	10	9
27	3	2	6	6	8	7	8	8
28	2	2	6	7	9	8	10	9
29	3	3	6	8	10	9	"	"
30	3	6	8	6	10	10	"	"
31	"	"	8	6	8	8	"	"

SANTA LUCIA. Lugar, cabeza de distrito municipal en la isla de Gran Canaria, p. j. de las Palmas; está situado casi al centro de la isla y su término confina con el de los pueblos de Agüimes y San Bartolomé de Tirajana.

Las noticias mas interesantes referentes á este distrito, y que dan á conocer su importancia considerado administrativamente, son las que se insertan á continuacion.

ESTADOS demostrativos de la condicion de las poblaciones, viviendas, grupos, etc. que comprende el distrito municipal; tanto considerados en su número, cuanto en su construccion y habitacion.

NÚMERO DE						TOTAL GENERAL.	NÚMERO DE			TOTAL GENERAL.
CIVILIDADES	VILLAS.	LUGARES.	ALDEAS.	CASERIOS.	GRUPOS.		CASAS AISLADAS	ALBERGUES.	SITIOS.	
"	"	1	"	11	"	12	2	"	"	2

(1) La escala ozonométrica alcanza desde cero, ó sea el color blanco hasta el grado diez en que presenta un azul muy oscuro; y la ciencia ha observado que sometido un papel preparado convenientemente, á ciertas operaciones, ofrece como resultado, uno de los grados de la escala.—Por este medio llega á apreciarse con toda exactitud, la pureza del aire atmosférico.

Fig.1.1. Resultados de las mediciones de ozono superficial realizados con papeles ozonométricos, en Tenerife, entre 1862 y 1863.

1.1.1 Introducción histórica del ozono estratosférico.

Los éxitos y los fracasos de las investigaciones ópticas orientadas a la determinación del espectro solar, sobre todo en el rango ultravioleta (UV), serían los que marcarían el desarrollo en la investigación del ozono en la estratosfera, y en algún modo, también en la troposfera.

En 1878-1879, Cornú investigó en Francia los límites del ultravioleta en el espectro solar y llevó a cabo una serie de observaciones fotográficas de este espectro. Obtuvo varios espectros casi simultáneos en la cima del Rieffelberg (2570 m), en las montañas Monte Rosa de Viège, al pie de estas montañas, en el pico Rigi y en la llanura de Courtenay. Cornú pensaba que el límite del espectro variaría para las observaciones de montaña, sin embargo, poco después tuvo que retractarse de su idea inicial porque comprobó que también en las observaciones de montaña, dicho límite permanecía cercano a una longitud de onda de 2932 Å. Cornú concluyó que la atmósfera terrestre poseía una absorción tan alta, que la mayor parte del espectro ultravioleta solar escapaba a las observaciones, pero no se atrevió a proponer en su artículo una hipótesis sobre la naturaleza de esta absorción. En este tipo de investigaciones vuelve a aparecer el nombre de Tenerife, cuando en 1890, Cornú pudo disponer de los datos de observaciones realizados en el pico Tenerife (Teide, 3700 m) en 1888 (*Cornú, 1890*), de los que dedujo que los límites del espectro se desviaban ligeramente a 2922 Å.

En 1881, Hartley, profesor de química en Dublín, publicó dos memorias que han llegado a ser muy famosas en la historia de la investigación del ozono. Desde el año 1878, Hartley estuvo investigando en su laboratorio sobre la absorción que ejercían diferentes gases sobre la luz, y entre ellos se encontraba el ozono, que fue estudiado en 1881, utilizando un tubo de 90 cm de largo, cerrado en ambos extremos por unas placas de cuarzo y lleno de una mezcla de oxígeno y ozono. La concentración de ozono en esta mezcla era calculada por una reacción química (ya clásica en aquella época) basada en la destrucción por el ozono del yoduro potásico disuelto. El yoduro potásico residual era entonces tratado con hiposulfito y con una gota de almidón que hace posible detectar los últimos restos de iodo por su color.

Hartley, también determinó mediante el destello de una chispa eléctrica, que el espectro de ozono contenía una banda ancha y muy intensa de absorción entre 285 y 233 nm, con un máximo de absorción alrededor de los 256 nm.

En su segunda memoria, Hartley hace referencia a una observación previa realizada por Miller en 1863, en la que indica que la región ultravioleta del espectro de los metales es mucho mayor (extendiéndose hasta 0.2 μm) que la del espectro solar, y concluye que la intensa absorción de rayas ultravioletas por el ozono y la probada existencia de éste como constituyente normal de la atmósfera, así como el gran espesor de ésta, sugerían la posibilidad de que los límites del espectro solar podrían depender del ozono. Posteriormente llegaría a la conclusión de que el constituyente que absorbe en

la atmósfera, era el ozono, puesto que los límites del espectro solar corresponden a los límites de absorción debida al ozono.

En sus conclusiones, Hartley expresó que el ozono era un constituyente normal de la atmósfera superior, donde se encuentra en mayores proporciones que cerca de la tierra. En su segunda memoria, expresa las siguientes proféticas palabras: "Soy enteramente de la opinión que la cámara espectroscópica, tal como yo la he utilizado, debe llegar a ser un valioso instrumento meteorológico, puesto que las líneas ultravioletas son enormemente sensibles a la absorción ejercida por cantidades muy pequeñas de diferentes sustancias y concretamente a la del ozono".

Los estudios originales de Hartley han sido prácticamente olvidados, pero sus transcendentales investigaciones fueron fundamentales para el descubrimiento de la banda de absorción más importante del ozono, lo cual es considerado como el principal mérito del trabajo de Hartley.

En 1890, el astrónomo inglés Huggings, estudió el espectro de la estrella Sirio y detectó un grupo de seis "líneas" de absorción (ahora se sabe que en realidad son bandas) bastante anchas en las longitudes de onda de 3338, 3311, 3278, 3254, 3326 y 3199 Å, que fueron denominadas "bandas de Huggins". El no las identificó como las bandas de absorción del ozono atmosférico si no que las consideró una simple característica del espectro de Sirio.

Por otro lado, en 1906, Ladenburg y Lehmann observaron en el laboratorio las mismas bandas en el espectro de absorción del ozono, y no se percataron de la enorme similitud que tenían con las bandas de Sirio. Este hecho fue comprobado por Fowler y Raileigh, ya en 1917, y posteriormente, Kohl detectó estas bandas en los espectros de Capella, Vega y Regulus.

En el siglo veinte hubo nuevos intentos para determinar la anchura del espectro solar en la región de onda corta en la parte alta de la atmósfera. Entre ellos cabe resaltar los que fueron realizados por Miethe y Lehmann en el Monte Rosa (4560 m) en 1909, y por Wigand desde un globo a una altura de 9000 m en 1913. Obtuvieron los mismos resultados que los conseguidos tras observaciones en montañas y al nivel del mar, por lo que la idea de que existía una sustancia absorbente en la estratosfera fue ganando gradualmente aceptación.

En 1882, el físico francés Chappuis enfrió una mezcla de oxígeno y ozono por medio de etileno líquido, y obtuvo ozono en forma de gotas de un fluido de color azul oscuro, a una temperatura de -112°C . Chappuis encontró que el ozono poseía al menos 11 picos de absorción en sus bandas de la parte visible del espectro. De ellas, las más intensas fueron dos bandas: 609.5 - 593.5 nm y 577 - 560 nm. Chappuis asoció la existencia de esas bandas con el color azulado del ozono líquido y gaseoso y así pensó, como Hartley, de modo incorrecto, que el ozono era el responsable del color azul del cielo. Ahora sabemos que esas bandas, denominadas bandas de Chappuis, producen el intenso coloreado en el borde de la sombra de la Tierra cuando ésta es proyectada, después del ocaso en la parte oriental del cielo.

En 1861, Tyndall notó que el ozono absorbía fuertemente el "calor radiante" (así es como lo denominaron) que era emitido por un cuerpo negro a 100°C. En 1908, Angstrom detectó una serie de bandas de absorción en la región infrarroja del espectro del ozono y estimó sus correspondientes longitudes de ondas en 4800, 5800 y 9100-10000 nm. Esta última banda resultó ser extremadamente intensa y esto le hizo pensar que el ozono debería contribuir en gran medida a la absorción de radiación terrestre por la atmósfera. Además, escribió proféticamente, que la radiación solar ejercía un efecto ozonizador en las capas superiores de la atmósfera. Sin embargo fueron necesarios otros 25 años para formular la primera teoría fotoquímica del ozono.

El primer estudio relevante del ozono atmosférico se debe a Charles Fabry (1868-1945), quien, junto a otros colaboradores como Chalongue, Colange, Cabannes y Vassy, determinó el poder de absorción del ozono. Fabry ocupó el cargo de director del Instituto de Óptica de París, y desde 1921 ejerció como profesor de física de la Sorbona y fue elegido miembro electo de la Academia de Ciencias de París, en 1927. Ya en el periodo de 1892 a 1899 llegó a ser famoso por su primer trabajo en física instrumental y por el diseño y construcción de su famoso interferómetro.

La investigación del ozono atmosférico efectuada bajo la dirección de Fabry, adquirió tal desarrollo e interés entre la comunidad científica internacional, que permitió que en 1929 se celebrase el primer congreso de ozono atmosférico, en el cual fueron presentados gran número de comunicaciones. Una descripción de la trayectoria investigadora de Fabry y de su contribución al estudio del ozono fue presentado en el décimo simposium del ozono realizado en Mónaco en Septiembre de 1968 por Leconte, Arnulf y Vassy.

Las observaciones realizadas en 1912-1913 por Fabry y Buisson en Francia, constituyeron la base de los métodos modernos de ozonometría. Se basaron en la determinación precisa, en un laboratorio, de los coeficientes de absorción del ozono, mostrando que dicho coeficiente variaba desde 0.057 a 334.1 nm hasta 122 a 253.6 nm.

Habiendo estimado de una forma aproximada la absorción de la radiación solar atmosférica a una longitud de onda de 300 nm, Fabry y Buisson calcularon que para reproducir esta absorción era necesario que la atmósfera contuviera ozono en cantidades equivalentes a una capa de 5 mm de espesor a presión y temperatura estándar.

Las observaciones de ozono al sol fueron iniciadas por Fabry y Buisson mucho más tarde, inmediatamente después de la Primera Guerra Mundial. Para realizar sus observaciones construyeron primeramente un doble espectrógrafo, mediante el cual la luz dispersada fue casi eliminada completamente. El resultado de 14 días de observaciones de la luz solar directa en Marsella entre el 21 de Mayo y el 23 de Junio de 1920, a longitudes de onda en el rango 292.2-324.3 nm, dio el primer valor aceptable de la cantidad de ozono total en la atmósfera. Se encontró que esta cantidad era equivalente, en promedio,

a una capa de 3 mm de espesor, reducido a condiciones estándar de presión y temperatura, pero en casos aislados, la cantidad podía variar un ± 20 %, es decir, desde 2.8 mm hasta 3.4 mm.

Anteriormente, en 1918 en Inglaterra, Rayleigh había observado la manera en la cual el ozono absorbía la radiación de una lámpara de mercurio que emitía radiación de 253.6 nm de longitud de onda, desde una distancia de 6450 m, en horizontal. La absorción era baja, de lo cual se deducía que la absorción por ozono en las capas más bajas de la atmósfera era despreciable.

Los inicios de las investigaciones ozonométricas en Suiza se sitúan en 1921, cuando Götz estableció en Arosa (1860 m s.n.m.) un pequeño observatorio para el estudio del clima y de la radiación solar. Aquí, Götz observó la radiación ultravioleta biológicamente activa con la ayuda de una célula fotoeléctrica de cadmio, cuyo espectro es parecido a aquél al cual la piel humana es sensible. Como la radiación ultravioleta está marcadamente apantallada por el ozono, no es extraño que Götz pronto enfocase su línea de investigación al estudio de este último. La observación del ozono a partir de la luz estelar le indujo a considerar el problema, anteriormente poco estudiado, del régimen de ozono durante la noche polar. En 1926, su libro titulado "Das Strahlungsklima von Arosa" ya presentaba datos de las primeras observaciones de ozono que cubren un periodo de dos años y medio. Las observaciones realizadas en Arosa han continuado de manera casi continua hasta ahora, y constituyen la serie más uniforme y larga de datos de ozono jamás publicada. Esta serie de datos de ozono tiene además el interés añadido de haber sido obtenida en un lugar donde las condiciones de transparencia y limpieza atmosférica son excepcionalmente buenas.

Fabry y Buisson sugirieron que la observación de la atenuación de la radiación solar debía ser observada a varias distancias cenitales con el fin de poder estimar la altitud a la cual se encuentra el máximo de ozono. Este método, aunque de una forma muy aproximada, finalmente confirmó la hipótesis de Hartley, Chappuis y Angström, que aseguraba que el ozono formaba una capa de máxima concentración a una cierta altitud en la atmósfera.

Siguiendo este método, Lambert, DéJardin y Chalonge, en 1926, estimaron que la altura a la que se encontraba la capa de ozono era de 45 km. En 1928, Götz y Dobson, emplearon observaciones realizadas en Arosa, en 1927, para determinar que el centro de gravedad de la capa de ozono debía estar, en promedio, a una altura de 34 km.

En 1929, Götz construyó un espectrógrafo para realizar observaciones de ozono. Este instrumento fue descrito en su libro "Das atmosphärische Ozon" y publicado en ruso en 1934. Este libro incluye una recopilación de los datos disponibles entonces, y ofrece el primer gráfico de isopletas de ozono caracterizando la distribución de la cantidad promedio del ozono total.

En Gran Bretaña, Lindeman y Dobson observaron la deceleración de los meteoros en la atmósfera terrestre, y detectaron en 1922, que a altitudes de 30 a 50 km la densidad del aire era muy alta (en un factor de 100 a 1000)

comparada con la densidad que resultaba de extrapolar desde altitudes bajas mediante la fórmula de la altura barométrica. Esto significaba que las temperaturas en la capa de 30 a 50 km eran relativamente altas, y esto era debido, sobre todo, a la absorción que experimentaba la radiación solar en la capa de ozono.

La carrera científica de Dobson comenzó en 1913, y ya en 1920 publicó un amplio estudio estadístico de la temperatura y el viento en la estratosfera. Es destacable el hecho de que ya en 1946, diseñase un modelo muy preciso de higrómetro para medir el punto de rocío en la estratosfera. Este hecho revolucionaría la aerología de su época.

En 1924, Dobson construyó un instrumento sencillo para determinar la cantidad de ozono. Utilizó un prisma Féry para descomponer el rayo solar en su espectro, y una cuña óptica. Utilizando registros fotográficos del espectro, pudo determinar la intensidad de radiación en el espectro total solar por encima de 2950 Å. Dobson atenuó la parte visible del espectro, que produce una fuerte dispersión de luz en el instrumento, con la ayuda de un filtro de luz de vapor de cloro y bromo, contenido en un tubo de 25 cm de longitud, que estaba cerrado en ambos extremos por placas de cuarzo. Este instrumento comenzó a realizar medidas en Oxford el 17 de febrero de 1925. Éstas mostraron inmediatamente que la concentración de ozono era muy variable, y que en particular se incrementaba de manera sustancial en primavera, y que disminuía en verano.

La Royal Society of London pronto llegó a estar interesada en la investigación del ozono, reuniendo fondos para construir 5 instrumentos más con el prisma Féry. Se construyeron entre 1925 y 1926, y fueron instalados sucesivamente en Valencia (Irlanda), Lerwick (Islas Shetland), Abisko (Suecia), Lindenberg (Alemania) y Arosa (Suiza). El mismo instrumento fue construido por Hilgers para la institución Smithsonian (Estados Unidos) y fue instalado en el observatorio de Moctezuma en Chile.

Las fotografías del espectro obtenidas en las cinco estaciones europeas anteriores fueron desarrolladas y procesadas en Oxford. Este hecho permitió la uniformidad de conclusiones en las observaciones procedentes de diferentes estaciones. De esta manera comenzarían las observaciones rutinarias y sistemáticas del ozono total, con una pequeña pero bien organizada red de estaciones.

En 1927 se compararon las medidas de Marsella y Arosa, y se detectó mediante la elaboración de mapas sinópticos de ozono, el efecto que sobre las cantidades de ozono, producían los ciclones que atraviesan el este de Europa.

En 1928, los instrumentos de Oxford fueron redistribuidos e instalados en Table Mountain (California), Helwan (Egipto), Kodaikanal (India) y Christchurch (Nueva Zelanda). Las medidas efectuadas desde 1926 a 1929, fueron ya suficientes para describir la variación anual de la cantidad de ozono, y para clarificar la dependencia de la distribución de ozono con la latitud.

Götz también se interesó por el problema de la variación del ozono en altas latitudes, esto es, en las regiones polares y cercanas a ellas. Tuvo a su disposición un espectrógrafo de Fabry-Buisson y los cinco espectrógrafos ópticos con el prisma de Féry, y organizó observaciones en Kings Bay (Spitsbergen, 78° N) en el verano de 1929. Allí llevó a cabo interesantes estudios observando la "inversión" de la luz dispersa en el cielo cuando el sol se encontraba muy bajo. En otras palabras, encontró que la razón $E1/E2$ (siendo $E1$ la intensidad de radiación a cortas longitudes de onda y $E2$ a longitudes de onda más largas) decrece cuando el sol se aproxima al horizonte, o lo que es lo mismo, al incrementarse la distancia cenital Z , aumenta a partir de un determinado valor. Götz concluyó correctamente que este efecto de inversión ("efecto Umkehr") podría dar información sobre la distribución vertical de ozono, muy poco conocida hasta entonces. Este fenómeno fue posteriormente observado por Chalongue en el Pic du Midi en Francia, y por Dobson en Oxford.

En 1931, Götz y Dobson examinaron en detalle la técnica de utilizar el efecto de inversión para calcular la distribución de ozono vertical, sugiriendo dos métodos:

1) Un método sencillo, que probaron en Arosa, el cual se reduce a calcular el promedio de la concentración de ozono en las capas de 20-30 km y 35-50 km a partir de dos cocientes calculados $E1/E2$, para dos distancias cenitales diferentes.

2) Otro método más complicado, desarrollado en Oxford, con el cual se intenta estimar la concentración de ozono en 8 capas, de tal manera que se determinen mejor las razones $E1/E2$, tomando incrementos adecuados de la distancia cenital del sol.

La distribución vertical de las curvas presentadas por Götz, mostrarían las características más importantes de la distribución vertical del ozono en ambos polos y a latitudes medias.

La experiencia en observaciones de ozono realizadas desde 1920 hasta 1928 hizo posible diseñar un instrumento nuevo, mucho más refinado, que abrió una nueva era en el estudio del ozono atmosférico. Aproximadamente en 1928 ya se disponía de células fotoeléctricas de buena calidad y de amplificadores de suficiente precisión, permitiendo que Dobson pudiera desarrollar en el periodo 1929-1931 un nuevo espectrómetro con células fotoeléctricas, gas de sodio y una ventana de cuarzo. Este instrumento fué diseñado a partir del principio de un doble cromatógrafo, el cual reduce el efecto de luz dispersada en el instrumento.

El espectrómetro de Dobson inicialmente se construyó para operar con dos longitudes de onda, $\lambda_1 = 3110 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 3265 \text{ \AA}$, con sus correspondientes coeficientes de absorción iguales a 1.275 y 0.122, respectivamente. Dobson sugirió que la atenuación de la luz por las nubes se estimaba a partir de las observaciones a 4435 \AA .

Este instrumento hizo posible el estudio del ozono en una red amplia de observatorios, y posteriormente llegó a ser un instrumento estándar, que era utilizado además, para la calibración de otros ozonómetros.

Referente a otros lugares del planeta donde se iniciaron investigaciones sobre el ozono, pueden destacarse los siguientes:

En Noruega comenzaron las observaciones en 1935 en Tromsø, y junto con los datos obtenidos en Oslo y Dombas, caracterizaron de una forma excelente las variaciones de ozono en la región subpolar.

En la India comenzaron las mediciones en Kodainal, en 1928, y más tarde en Bombay, en 1936; se establecería una red de observaciones que proporcionaría una primera descripción de la distribución de ozono en el cinturón tropical, por encima de 10°N.

Desde 1941 se realizaron también estudios de ozono atmosférico en Estados Unidos y Canadá.

La antigua Unión Soviética inició a finales de los años veinte un programa de investigación sobre el ozono muy ambicioso, que se desarrolló al margen de las investigaciones que se estaban realizando en los países occidentales en esa época. El primer tratado de ozono publicado en la antigua URSS data de 1928, y fue escrito por Aderkas.

En 1933, Lugin estudió la transmisión espectral de la atmósfera, y fue el primero en medir la cantidad de ozono en la URSS (21 de Mayo de 1933 en Moscú). En 1937, Fesenkov desarrolló una técnica para medir ozono total durante los eclipses de luna. Entre 1934-1935 se realizaron campañas de medida de ozono y radiación ultravioleta en el Cáucaso, estimando la contribución de los aerosoles.

En 1949, Rodionov diseñó la primera red de ozonómetros de la Unión Soviética, y en el mismo año, presentó un nuevo ozonómetro basado en medidas con filtros. En 1951 aparecería la famosa publicación de Prokof'eva, que sería durante muchos años la guía para los nuevos investigadores del ozono, y en la que se describían las propiedades físicas y químicas del ozono, los métodos de observación, un gran número de resultados, y los fundamentos de la teoría fotoquímica del ozono.

El desarrollo de la ozonometría conoció un nuevo impulso entre 1957 y 1959. Coincidiendo con el Año Geofísico Internacional (International Geophysic Year; IGY), en 1958 se creó una red mundial de observación del ozono, motivada por el interés de obtener un sistema uniforme de observaciones mundiales. El número de observatorios con medidas de ozono llegó a ser de 58, y sus datos eran publicados rápidamente. Además de medir el ozono superficial y el total, algunas de estas estaciones también determinaban la distribución vertical de ozono mediante el sistema Umkehr o mediante sondeos. Esta información, disponible para toda la comunidad científica internacional, ha servido para impulsar enormemente la investigación sobre el ozono y para que se publicaran numerosos artículos científicos sobre el mismo.

En 1975 aparecieron los primeros resultados del Climatic Impact Assessment Program (CIAP), realizado en Estados Unidos, y que sugería la posible destrucción de la capa de ozono estratosférica por contaminantes antrópicos como son los óxidos de nitrógeno (NO_x) emitidos por aviones supersónicos o por los que se producían fotoquímicamente a partir del óxido nitroso (N_2O), derivado de los fertilizantes. También se indicaba en dicho informe una posible destrucción del ozono por los clorofluorcarbonos (CFC's), producidos industrialmente.

En 1978, el satélite Nimbus 7, mediante el instrumento TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer), comenzó la observación sistemática de la ozonósfera desde el espacio, proporcionando medidas diarias de la cantidad de ozono total, a nivel mundial, y facilitando enormemente la vigilancia, tanto espacial como temporalmente, de la evolución de la capa de ozono.

Ante el posible problema que podría surgir debido a una posible destrucción de la capa de ozono, la Secretaría General de la OMM (Organización Meteorológica Mundial), por medio del "Working Group on Stratospheric and Mesospheric Problems", redactó en Septiembre de 1975 un estamento titulado "Modificación de la capa de ozono debido a la actividad humana y algunas posibles consecuencias geológicas", y propuso un programa coordinado internacionalmente sobre la composición de la estratosfera. Esta iniciativa fue retomada en la Resolución Gamma del "Global Ozone Research and Monitoring Project".

Tomando conciencia de este problema, la UNEP (United Nations Environment Programme), reunió en Marzo de 1977, a los expertos mundiales en la investigación del ozono. El resultado de esta reunión fue llegar a un acuerdo para acometer un plan de acción mundial sobre la capa de ozono, en el cual la OMM fué designada como agencia directora del trabajo que incluía la observación de la concentración de ozono, de los gases traza de especial importancia en la atmósfera, y de la radiación UV-B, en vistas a conseguir información sobre la modificación de la capa de ozono, causada por las actividades humanas.

Dentro del proyecto "Global Ozone Research and Monitoring Project" de la OMM, tuvo prioridad la obtención de datos de ozono total medidos mediante el espectrofotómetro Dobson con el propósito de determinar la tendencia del ozono, a nivel mundial y hemisférico, y comprobar desde tierra la calidad de las observaciones de ozono mediante satélites, principalmente las obtenidas por el TOMS.

Por fortuna, la red mundial de estaciones con espectrofotómetros Dobson llevaba funcionando ya bastantes años debido a las actividades pioneras de Dobson y a los esfuerzos de la OMM y de la Comisión Internacional de Ozono (CIO) que surgió en el año geofísico internacional. Era necesaria la unificación de criterios en la calibración de los instrumentos, regularizando y unificando las medidas de la red. Así, se estableció en Boulder, Colorado (Estados Unidos), un espectrofotómetro Dobson estándar mundial, y

fueron modernizados y recalibrados un número importante de instrumentos de la red.

De esta manera, se han llevado a cabo de una forma regular durante los últimos años, las comparaciones de los instrumentos de medida de ozono total, principalmente los Dobson. A partir de los años ochenta se fueron incorporando a la observación del ozono, numerosas unidades de espectrofotómetros Brewer, instrumento más sensible y automatizado que el Dobson, llegando a formar hoy día la red más amplia y densa de espectrofotómetros dedicados a la medida del ozono total en columna y de la radiación ultravioleta espectral.

1.1.2. Introducción histórica del ozono troposférico.

El ozono troposférico es el que se encuentra en la troposfera, y el ozono superficial es el ozono troposférico que se mide junto al suelo. Hasta aproximadamente la tercera década de este siglo, y debido a problemas técnicos, las únicas medidas de ozono troposférico realizadas, son las de ozono superficial, y por lo tanto, gran parte del desarrollo histórico del ozono troposférico, está íntimamente ligado al del ozono superficial.

Volviendo de nuevo al siglo XIX, podemos afirmar que el interés por realizar medidas de ozono superficial, aumentó considerablemente cuando Schönbein concluyó que el ozono jugaba un papel muy importante en las epidemias infecciosas, como un eficaz desinfectante. Por este motivo, se realizaron más de un millón de medidas de ozono con el método de Schönbein (*Fonrobert, 1916*). Desafortunadamente, solo un reducido número de estas medidas tienen un valor limitado, siendo desechadas las demás, ya que el método del papel test de Schönbein depende fuertemente de la velocidad del viento y de la humedad relativa (*Bojkov, 1986*).

Algunos años más tarde de que Schönbein desarrollara el primer método para medir ozono basado en los papeles colorimétricos, se desarrolló un método químico para la observación de ozono basado en la oxidación del trióxido arseniato (III) de potasio (K_3AsO_3 ; Arsenito de potasio) a tetraóxido arseniato-(V) de potasio (K_3AsO_4 ; Arseniato de potasio) debida al ozono y en presencia de yoduro potásico (KI). Este método era ya conocido por Soret en 1854, pero fue Lévy el que lo introdujo de una forma sistemática en el observatorio meteorológico de Montsouris, en París, en el periodo 1876-1906. Los primeros datos sistemáticos de la densidad de ozono fueron obtenidos en este observatorio (*Levy, 1907*), obteniendo un rango anual que oscilaba desde los $14 \mu g/m^3$ en Febrero, a los $0.7 \mu g/m^3$ en Diciembre. El promedio de los años 1876-1881 fue de $11 \mu g/m^3$.

Volz-Thomas y Kley (1988) y *Kley et al. (1988)* han realizado una valoración y una comparación de estos resultados con los que se miden en la actualidad en centro Europa, determinando que los valores promedio de ozono de entonces, eran 4-5 veces más bajos que los actuales.

A partir de las observaciones de Reiset, que empleó el método de Schönbein para descubrir un aumento de la cantidad de ozono en la atmósfera con la altitud, y de las que había realizado Lévy en el observatorio de Montsouris, Hartley descubrió un incremento de la cantidad de ozono superficial durante los vientos del sudoeste y un descenso durante los del noreste. Hartley llegó a la notable conclusión de que las corrientes del sudoeste eran corrientes de aire viajando desde el Ecuador a los polos, las cuales se habrían enfriado lo suficiente como para "caer desde los cielos" en latitudes más altas. Esta conclusión, además de mostrar la genial imaginación de Hartley, constituye el primer caso en el que el ozono se utiliza como trazador de la dinámica atmosférica.

Gracias a las primeras medidas realizadas en diferentes partes del mundo con métodos muy simples (Anfossi et al., 1991; Sandroni et al., 1992), se ha podido saber que el ozono troposférico ha experimentado un incremento muy acusado en el último siglo (Fig.1.2), como consecuencia del aumento de la producción fotoquímica derivada de las actividades industriales.

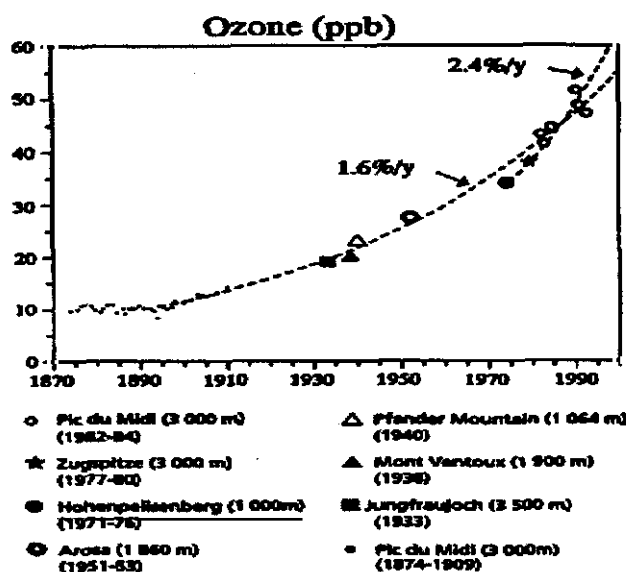


Fig.1.2. Curva de la evolución del ozono superficial (ppbv) en Europa desde 1870 hasta nuestros días, obtenida con los datos proporcionados por diferentes estaciones europeas (Marenco, 1995).

El interés por el estudio del ozono troposférico disminuyó enormemente durante las primeras décadas de este siglo, durante las cuales, y tal y como hemos visto, la investigación del ozono estratosférico recibió un importante impulso, obteniéndose resultados muy interesantes que entusiasmaron a la comunidad científica internacional. Probablemente, el desinterés por la investigación del ozono troposférico se debió, en parte, al escaso desarrollo

técnico alcanzado en los métodos de observación, que impidió obtener una descripción suficientemente detallada y precisa de las variaciones temporales y espaciales del ozono, como para que suscitara interés científico.

Una investigación más seria y rigurosa del ozono troposférico debió esperar hasta finales de los años treinta, cuando se produjo un notable desarrollo de la instrumentación para la medida del ozono superficial. Esta nueva instrumentación, más precisa y fiable, se basaba en métodos químicos. Merece ser destacado el hecho de que en esta época, la investigación del ozono estratosférico se realizaba ya con métodos ópticos, por lo general más fiables y exactos, pero que sin embargo eran demasiado costosos y complicados como para ser introducidos en una red densa de medida del ozono superficial. El método químico desarrollado a finales de los años treinta, se basaba en la conversión de yoduro potásico (IK) en yodo (I_2) por reacción con el ozono (*Cauer, 1935*). Con este método se realizaron numerosas medidas de ozono superficial, después de la segunda guerra mundial en Alemania y Suiza. Estas medidas son lo suficientemente fiables y precisas como para poder estimar las posibles diferencias entre las concentraciones de ozono de hace cincuenta años y las que se obtienen en la actualidad.

En esta época ya se sabía que la mayor parte del ozono se encontraba en la estratosfera, primero mediante observaciones desde tierra (*Strutt, 1918; Götz et al., 1934*) y más tarde mediante la medida in-situ realizada con los primeros ozonosondeos (*Regener y Regener, 1934; Regener, 1938*).

El hecho de que la radiación ultravioleta capaz de fotodisociar el oxígeno, tal y como se explica en el Apéndice 1, no penetra en la troposfera, hizo pensar que el ozono existente en esta región de la atmósfera, debía tener un origen diferente al del ozono que se encuentra en la estratosfera. El concepto clásico de ozono troposférico consideraba a la estratosfera como la única fuente (*Junge, 1962; Newell, 1963; Danielsen, 1968*), de modo que el ozono entra en la troposfera por medio de determinados procesos de intercambio que tienen lugar en la tropopausa, y es transportado hacia abajo por medio de mezcla turbulenta hasta alcanzar la superficie donde es destruido. Este concepto, además de considerar a la estratosfera como la única fuente de ozono, asumía que este componente era completamente inerte, y suponía que existía un equilibrio entre el flujo de ozono de la estratosfera y su destrucción con la superficie terrestre.

Sin embargo, y a partir de mediados de la década de los cuarenta, se supo que el ozono podría también ser producido en la troposfera. Después de analizar numerosos episodios en los que se observaban daños importantes en plantaciones cercanas a la ciudad de Los Ángeles (Estados Unidos), *Haagen-Smit (1952)*, concluyó que el daño observado en las plantas podría haber sido producido por altas concentraciones de ozono junto al suelo asociado al denominado "smog fotoquímico" y que el origen estratosférico de estas altas concentraciones de ozono, debía ser descartado (*Haagen-Smit y Fox, 1956*). Se dieron cuenta que la formación de ozono en los niveles más bajos de la troposfera era posible porque la radiación solar entre 300 y 400 nm, podía

alcanzar la superficie terrestre y disociar el NO_2 en NO y O . La recombinación de O con O_2 producía el ozono, tal y como se explica en el apéndice A.

Durante los siguientes veinte años se pensó que la formación de ozono troposférico superficial, a través de este mecanismo, solamente podía tener lugar en regiones altamente contaminadas por industrias o por tráfico intenso, y con radiación solar moderada o fuerte, pero en los años setenta, el denominado "smog fotoquímico" fue también descubierto en Europa (*Derwent y Stewart, 1973; Guicherit y Van Dop, 1977*).

En los años setenta, y a la vista de los últimos resultados obtenidos en Estados Unidos y Europa, un sencillo razonamiento echaba por tierra la antigua teoría de suponer a la estratosfera como única fuente del ozono troposférico, y éste era el siguiente: Si se tiene en cuenta que la destrucción de ozono es aproximadamente 10 veces mayor sobre los continentes que sobre los océanos, y debido a que el hemisferio norte posee 3 veces más masa terrestre que el hemisferio sur, la destrucción de ozono en el hemisferio norte debería ser, por tanto, unas 3 veces superior a la que se produjese en el hemisferio sur. Las observaciones facilitadas por las diferentes estaciones de en tierra a nivel mundial, muestran que la concentración de ozono en el hemisferio norte es muy superior a la del hemisferio sur, por tanto solo cabe pensar que las intrusiones estratosféricas deben ser 3 veces más frecuentes en el hemisferio norte, o al menos, 3 veces más eficaces que lo son en el hemisferio sur. Las observaciones y los experimentos realizados sobre el intercambio de masas de aire entre la troposfera y la estratosfera, aunque muy limitadas tanto espacial como temporalmente, no podían explicar las diferencias tan grandes de ozono observadas entre el Hemisferio norte y el hemisferio sur.

Debido a que la distribución del ozono superficial no podía ser explicada completamente en términos de intercambio estratosfera-troposfera, las teorías fotoquímicas empezaron a cobrar gran importancia, tratando de explicar todos los fenómenos de creación y destrucción de ozono en términos de reacciones químicas, en las que la radiación solar en su espectro visible, juega un papel determinante (*Chameides y Walker, 1973*). Casi al mismo tiempo, se realizaron las primeras propuestas científicas en las que se contemplaba la posibilidad de que un porcentaje significativo de la formación y de la destrucción del ozono se producía por vía fotoquímica en la troposfera libre, a escala mundial (*Crutzen, 1973; 1974; Fishman y Crutzen, 1978; Fishman et al., 1979*).

A partir de este momento, se experimentaría un espectacular desarrollo en la investigación del ozono troposférico desde el punto de vista fotoquímico, intentando conocer como podían influir otros componentes atmosféricos minoritarios, muchos de ellos derivados de actividades industriales, en los procesos de formación y destrucción del ozono. Es también a partir de este momento cuando el ozono troposférico comienza a interesar a científicos y responsables de políticas medioambientales, por el posible papel que podría jugar como componente atmosférico de gran poder contaminante. Así pues, surgen numerosos trabajos donde se analizan las relaciones que con el ozono tienen: el radical hidroxilo (OH) (*Levy-II, 1971*), el monóxido de carbono (CO) (*McConnell et al., 1971; Crutzen et al., 1974*), el metano (CH_4)

(Crutzen, 1973; 1974), los óxidos de nitrógeno (NO_x) (Ehhalt y Drumond, 1982; Logan, 1983; Crutzen et al., 1970; 1979; 1985), y los hidrocarburos no metánicos (Fishman et al., 1985a).

A partir de mediados de los ochenta, la teoría de formación fotoquímica "in-situ" de ozono, mostraría su "punto flaco" al intentar dar una explicación razonable a los valores de ozono relativamente altos encontrados en algunas estaciones remotas, es decir alejadas suficientemente de focos de contaminación con los que se les pudiese relacionar de una manera directa y clara, y que en principio eran representativas de la troposfera libre. Este es el caso de algunas estaciones en centro Europa (Davos en Suiza, Hohenpeissenberg en Alemania) o en las Islas Canarias, la estación de Izaña. En este momento, comienzan a aparecer las teorías de transporte de medio y largo recorrido, que permitían establecer una conexión entre las fuentes y los emplazamientos remotos donde se registraban altos valores de ozono. En algunos casos, como sucedía con las estaciones de Europa central, la explicación era sencilla, ya que se trataba de transportes regionales de masas de aire, procedentes de la capa de mezcla contaminada. Estos mismos procesos pueden encontrarse en determinadas regiones de la Península Ibérica como el valle del Ebro o el área del Levante (Millán y Artíñano, 1992; Millán y Sanz, 1993) donde existe un claro transporte de ozono y de precursores procedentes de zonas contaminadas.

Prácticamente hasta nuestros días, y tal y como se ha comentado anteriormente, todas las explicaciones que tratan de justificar la distribución de valores anormalmente altos en la troposfera libre, se basan ya sea de una forma directa (formación de ozono en la troposfera) o indirecta (formación de ozono en la troposfera + transporte) en los procesos fotoquímicos. En los últimos años se han invertido una gran cantidad de recursos económicos y humanos en el estudio de las múltiples relaciones que el ozono mantiene con diferentes componentes derivados de procesos industriales o que son producidos de forma natural.

De este modo llegaríamos al estado actual de la investigación del ozono en la troposfera a nivel mundial, y volviendo un poco hacia atrás en la historia, podríamos preguntarnos: ¿cuándo se inició la investigación del ozono troposférico en España?

Los primeros trabajos de autor español en la investigación del ozono troposférico, fueron los de Aldaz (1969), cuya investigación con Regener en la universidad de Albuquerque (Nuevo México) sobre las "velocidades de destrucción" que experimenta el ozono sobre diferentes superficies, alcanzó una gran difusión a nivel internacional.

Más tarde, y justo después de que los primeros trabajos sobre la "fotoquímica" del ozono fuesen publicados, en España, y de la mano del profesor Catalá, surgieron también los primeros trabajos sobre ozono superficial bajo el aspecto fotoquímico, entre los que cabe destacar los de (Catalá et al., 1978; Zurita, 1979; Zurita y Castro, 1982; Zurita y Castro, 1983). Posteriormente, y a principios de los noventa, se realizaron estudios sobre el

ozono troposférico producido fotoquímicamente, y sobre su relación con la dinámica atmosférica mesoescálica impuesta por la "baja térmica" Ibérica (Millán y Artíñano, 1992; Millán y Sanz, 1993; Millán et al., 1994). A partir del año 1992, en el Observatorio de Izaña se establece un programa de ozonosondeos, con el objeto de realizar la vigilancia de la capa de ozono y de llevar a cabo investigaciones de ozono en la troposfera libre (Cuevas et al., 1993). Finalmente, una de las líneas de colaboración científica internacional en el Observatorio de Izaña, es la del estudio del ozono superficial y troposférico en la región del Atlántico norte. Fruto de esta investigación conjunta con otras instituciones científicas alemanas y norteamericanas, merecen ser destacados los trabajos de Oltmans et al. (1995), Prospero et al. (1995) y de Cuevas et al. (1995c).

La historia de la investigación del ozono, como hemos visto, es de un gran interés, por cuanto nos muestra las dispares disciplinas que han intervenido, e intervienen, en ella (óptica, química, meteorología, etc.), y nos enseña claramente cómo el ozono, ya sea en la troposfera o en la estratosfera, ha sido clave en mucho momentos, para poder comprender mejor los procesos dinámicos y fotoquímicos que tienen lugar en la atmósfera.

1.2. Estado actual de los estudios sobre ozono troposférico.

En el final de la introducción histórica se describe la situación en la que se encuentra la investigación del ozono troposférico en nuestros días, pero cabría añadir en este apartado cuáles son las nuevas teorías y preocupaciones científicas que están surgiendo en estos momentos, es decir en los años 1994-95, en relación con el ozono troposférico.

Actualmente, está ampliamente aceptada la idea general de que la distribución de ozono en la troposfera está controlada por dos grandes mecanismos:

1. El que engloba a todos los procesos fotoquímicos que tienen lugar en la troposfera.

2. El que comprende los procesos dinámicos que incluyen los transportes de medio y largo recorrido cuasi-horizontal, las intrusiones estratosféricas y los fenómenos convectivos, principalmente aquéllos que tienen lugar sobre los continentes.

En el marco de esta idea general, se acepta el hecho de que en ciertas regiones de la tierra dominan los procesos fotoquímicos, como sucede por ejemplo en los continentes Europeo y Norte Americano, como resultado de las actividades industriales, o en algunas regiones de África y Sudamérica, como consecuencia de la quema de biomasa, y que en otras regiones como la subtropical o las polares, la concentración de ozono troposférico y su variación espacial y temporal están básicamente moduladas por procesos dinámicos a gran escala. En otras regiones de la Tierra pueden existir una clara incidencia de ambos mecanismos, teniendo lugar procesos de mezcla en la troposfera media que son producidos por diferentes fenómenos convectivos y de

subsistencia de aire a gran escala, siendo la circulación general atmosférica el medio de difusión y transporte a otras regiones, bien del ozono o bien de los diferentes precursores generados por diferentes fuentes.

En la última década se ha intentado explicar la distribución del ozono troposférico desde un punto de vista fotoquímico (directo o indirecto), exclusivamente, y esto ha provocado que en algunos casos interpretaciones erróneas. Esta situación puede estar causada por el hecho de que los grupos de investigación se han especializado tanto, que intentan dar respuesta a todos los problemas, utilizando exclusivamente los medios y herramientas que ellos poseen y dominan, ignorando otras vías. Así, los grupos de ozono que trabajan en fotoquímica, constituidos sobre todo por químicos, no han utilizado apenas modelos matemáticos para el análisis de los procesos de transporte. En la actualidad están surgiendo algunos grupos de investigación multidisciplinarios, enclavados en observatorios e institutos de investigación que están realizando notables avances gracias a la utilización combinada de numerosas y variadas técnicas y metodologías de investigación. En nuestro caso, la posibilidad de trabajar en un observatorio como el de Izaña, donde se realiza una actividad multidisciplinar, posibilita y obliga a que los problemas se afronten también desde diferentes puntos de vista, de forma simultánea.

Desde hace aproximadamente dos años, existe una nueva corriente de investigación que reconsidera el papel jugado por las intrusiones estratosféricas, no solo de un modo global, sino también a escala regional. Esta nueva vía de investigación del ozono troposférico incorpora nuevos resultados y conceptos, gracias a los progresos alcanzados en los sistemas de observación y de cálculo. El interés mostrado por la comunidad científica por estas nuevas teorías, se basan en los siguientes hechos:

1. La estratosfera baja y la troposfera alta están siendo contaminadas por los vuelos comerciales cerca de la tropopausa, los cuales se han incrementado enormemente en los últimos diez años, lo que está provocando un aumento de las concentraciones de hidrocarburos no metánicos, monóxido de carbono, metano y óxidos de nitrógeno en la alta troposfera (*Mohnen et al., 1993; Ehhal et al., 1992a*), que parecen ser los responsables del aumento de ozono que se está observando en la troposfera alta en algunas regiones de la Tierra. Por otro lado, tenemos que los procesos de intercambio troposfera-estratosfera, mediante procesos convectivos, están "inyectando" directamente en la estratosfera masas de aire contaminadas en la baja troposfera. Por último, existe una gran incertidumbre sobre las posibles aportaciones de otros componentes atmosféricos, como son los No_x , el PAN y el CO, que la estratosfera podría estar realizando sobre la troposfera.

En este "escenario" podemos darnos cuenta de la importancia que pueden tener los múltiples procesos de intercambio y de retroalimentación que se pueden producir entre la estratosfera y la troposfera.

2. Los resultados sobre la distribución de ozono en la troposfera libre, obtenidos de los programas de ozonosondeos en regiones no contaminadas, como por ejemplo el océano Atlántico (Canarias, Azores, Bermudas, etc.),

indican que los procesos de intercambio estratosfera-troposfera son más importantes y frecuentes de lo que se creía hasta ahora, explicando de este modo los altos valores de ozono superficial encontrados en algunas estaciones en determinadas épocas del año.

3. Además del hecho importante de que el ozono troposférico sea un potente oxidante que controla gran parte de los procesos fotoquímicos que tienen lugar en la troposfera (*Logan, 1985; Thompson, 1992*), el ozono ha demostrado ser un eficaz y potente gas de "efecto invernadero", sobre todo en regiones continentales contaminadas (*Mitchel, 1989*), llegando incluso a competir con el CO_2 en el incremento del forzamiento radiativo en el hemisferio norte en verano. Debe tenerse en cuenta que un incremento significativo del ozono superficial a nivel mundial tendría un efecto despreciable en el efecto invernadero, pero un incremento de un 25% del ozono troposférico, es decir, a lo largo de toda la troposfera, añadiría 0.2 Wm^{-2} al calentamiento por dicho efecto (*Mitchel, 1989*). Estas circunstancias hacen que se valore aun más el conocimiento de la distribución espacial y temporal del ozono en la troposfera libre, y su papel en el posible "cambio climático", siendo totalmente necesario saber si los valores altos de ozono registrados en determinadas regiones tienen un origen antrópico o natural.

1.3. Objetivos de este trabajo.

Cuando se realiza un estudio sobre el ozono, es normal la utilización de los análisis de la dinámica atmosférica, en sus diferentes escalas, para poder explicar las distribuciones espacio-temporales de este componente atmosférico. En cambio, la utilización del ozono como un trazador de la dinámica atmosférica puede parecer fuera de lugar hoy en día, dado que existen herramientas de observación y de cálculo muy poderosas, que permiten conocer con todo detalle los mecanismos dinámicos que controlan la atmósfera. Por otro lado, la mayor parte de los esfuerzos que se están realizando para mejorar el conocimiento de los procesos dinámicos están orientados básicamente a poder entender aquellos fenómenos meteorológicos que pueden ser potencialmente peligrosos o dañinos para las actividades humanas, o que tienen un especial interés en la predicción meteorológica.

De esta manera, nos encontramos que la dinámica atmosférica de determinadas zonas de la Tierra es muy poco conocida, bien por la escasez de observaciones meteorológicas en las mismas, o bien por su escaso interés meteorológico a nivel de predicción.

El estudio detallado de las observaciones realizadas sobre el ozono, y la casualidad, quizás los dos ingredientes principales de la investigación básica, han permitido en el contexto de este trabajo, contribuir a determinar la gran importancia de los procesos de intercambio estratosfera-troposfera que tienen lugar en la región subtropical del Atlántico Norte así como y la de las intrusiones saharianas.

El planteamiento de este trabajo abarca dos objetivos complementarios:

1. **Caracterizar el ozono superficial** que se mide en el Observatorio Especial de Izaña y **la distribución vertical del ozono troposférico** sobre Tenerife. Para ello, se parametrizan las variaciones que experimenta el ozono en diferentes escalas espacio-temporales.

2. Tratar de **conocer el comportamiento dinámico de las masas de aire** que llegan a la región subtropical del Atlántico Norte y más concretamente en el área de Canarias, utilizando como indicador el ozono troposférico.

El interés del primer objetivo es claro. El Observatorio de Izaña, al ser una estación VAM, está incluida además en la red GO₃OS (Global Ozone Observation System) perteneciente a la OMM (Organización Meteorológica Mundial). Por ello, toda nueva aportación al conocimiento del "comportamiento del ozono" en la región donde se encuentra situada la estación de Izaña, es de gran interés, no sólo para el programa de medidas de la misma, sino también para la mencionada red de observación del ozono, interés añadido si se tiene en cuenta el escaso número de observatorios situados en latitudes bajas.

En cuanto al interés del segundo objetivo, hay que considerar que las islas Canarias están situadas en una región geográfica de gran interés meteorológico, por cuanto "recibe" masas de aire procedentes de áreas muy distintas (Sahara, Europa, Atlántico Norte, etc) y, por tanto, de muy diferentes características físicas y químicas. Existen en esta región dos procesos dinámicos de extraordinaria importancia que ayudan a comprender las características de la atmósfera subtropical, y que son:

1. La existencia casi en su vertical de una corriente en chorro, en torno a los 30°N (*Newell et al., 1963*), que facilita el intercambio estratosfera-troposfera. En este contexto, el ozono troposférico muestra ser un excelente elemento indicador del movimiento de las diferentes masas de aire en diferentes escalas espaciales y temporales.

2. La perturbación ejercida por el continente africano, sobre todo por su región sahariana, cuando mediante procesos convectivos inyecta masas de aire cargadas de polvo en la troposfera baja y media que pueden incluso llegar hasta las costas de Estados Unidos (*Savoie et al., 1992; Savoie et al., 1995*), con los problemas derivados de falta de visibilidad, problemas para la salud, y los relacionados con una posible modificación, directa o indirecta, del balance radiativo. El ozono, junto con otros componentes atmosféricos pueden caracterizar perfectamente estas "intrusiones saharianas", cuantificando su intensidad y persistencia.

1.4. Descripción de los capítulos.

En el capítulo 2 se describen los aspectos de la dinámica atmosférica, a escala local, regional y sinóptica que pueden influir en la distribución temporal y espacial del ozono. Así pues, se describe el régimen de brisas en la estación de Izaña, el papel jugado por la inversión de la temperatura, y la influencia que sobre la misma ejerce la temperatura del mar. A una escala mayor se analiza el

comportamiento de la tropopausa sobre Tenerife, el papel jugado por la célula de Hadley, y se introducen dos clasificaciones de masas de aire, una en base a retrotrayectorias isobáricas a varios niveles, y la otra utilizando retrotrayectorias isentrópicas. Por último, se realiza una breve descripción de la vorticidad potencial como herramienta dinámica, ya que es utilizada en el capítulo 6.

En el capítulo 3 se describen diferentes componentes atmosféricos, como el dióxido de carbono, los trazadores radioactivos ^7Be y ^{210}Pb , los aerosoles particulados metálicos, los nitratos y sulfatos, los óxidos de nitrógeno, algunos hidrocarburos no metánicos y el ozono total, que son utilizados todos ellos, en la interpretación de los resultados obtenidos de los datos de ozono y de su relación con los procesos dinámicos. Asimismo se muestran los valores típicos y las variaciones estacionales de cada uno de estos componentes.

En el capítulo 4 nos centramos en el ozono superficial. Se describe la instrumentación utilizada, incluyendo el principio de medida y los criterios de selección de los datos, y se analizan las diferentes series largas de ozono superficial. Asimismo, se realiza un análisis de las variaciones de corto período que experimenta el ozono superficial medido en Izaña, y de sus posibles causas.

En el capítulo 5, dedicado al ozono troposférico, se explican las diferentes técnicas empleadas en la determinación de los perfiles verticales de ozono, y se incluye un análisis detallado de la técnica de ozonosondeos con la sonda ECC. En el mismo capítulo se describen, para las diferentes estaciones del año, los perfiles verticales de ozono en la estratosfera, en la troposfera libre y en la capa de mezcla.

En el capítulo 6 se analiza en profundidad las relaciones existentes entre el ozono troposférico y los componentes atmosféricos descritos en el capítulo 3, describiendo los mecanismos de los diferentes procesos dinámicos a escala sinóptica que suelen tener lugar en la región subtropical y en latitudes medias, expuestos en el capítulo 2, y que son los que modulan las concentraciones de ozono troposférico en Tenerife. Se introduce una "climatología" mensual del ozono superficial para diferentes situaciones meteorológicas, y se exponen los resultados obtenidos por otros autores que apoyan algunas de las conclusiones a las que se llegan en este trabajo.

El capítulo 7, es el último, y en él se enumeran las principales conclusiones obtenidas, tanto acerca de la distribución espacial y temporal del ozono, como de los diferentes procesos dinámicos, así como las futuras líneas de investigación sobre el ozono troposférico.

Además de estos capítulos, se han incluido dos apéndices:

En el apéndice A se describen las propiedades físicas y químicas más relevantes del ozono, incluyendo las reacciones químicas más importantes que dan lugar a la producción de ozono en la estratosfera y en la troposfera.

En el apéndice B se resumen las principales unidades en las que se expresan las medidas de ozono troposférico y total en columna y sus interrelaciones. Asimismo, en este apéndice se incluyen las ecuaciones básicas que se emplean en el cálculo del ozono troposférico y del ozono total.

Capítulo 2

Aspectos meteorológicos de la región subtropical. Herramientas dinámicas.

"En aquella altura es excesiva la sequedad, que apremia de tal modo la cabeza, que considero (por aquello que yo mismo experimenté), que nadie podría vivir allí veinticuatro horas... Encima hay vientos muy fuertes y muy secos, sin ninguna humedad durante el mes de junio; de lo cual inferí que está en la parte más alta de la primera región del aire, donde las exhalaciones secas andan dando vueltas".

L. Torriani, 1592 (refiriéndose a su visita al Teide)

2.1. Condiciones meteorológicas locales.

2.1.1. Generalidades.

La Estación de Vigilancia Atmosférica Mundial (VAM) de Izaña se encuentra situada en la isla de Tenerife a $28^{\circ}17.9'N$, $16^{\circ}29.4'W$ y a 2367 m sobre el nivel del mar (s.n.m.). La estación se encuentra en el monte de Izaña, situado en la cresta dorsal que atraviesa la isla (Fig. 2.1.), completamente abierta a la influencia de los vientos dominantes del NW, procedentes del Atlántico Norte, siendo la distancia al continente europeo de 1300 km y al africano de 350 km.

El suelo en el entorno de la estación es de tipo volcánico y la vegetación es escasa y de monte bajo (matorral), consistente exclusivamente en retama y pajonera. Entre 1000 y 2000 metros, y alrededor de toda la isla, existe un cinturón de vegetación importante, donde crece principalmente el Pino Canario (Fig. 2.2.). La isla se encuentra prácticamente deshabitada a partir de los 1000 metros de altura, concentrándose la población de la isla, principalmente, cerca de la costa. Las actividades industriales más importantes consisten en una refinería de petróleo y en una central térmica de generación eléctrica, encontrándose ambas al nivel del mar, al NE y al E de la estación, respectivamente. Por esta causa, la influencia de las actividades industriales locales se puede considerar que es despreciable o nula, en relación con las medidas de los diferentes componentes atmosféricos que se llevan a cabo en la estación.

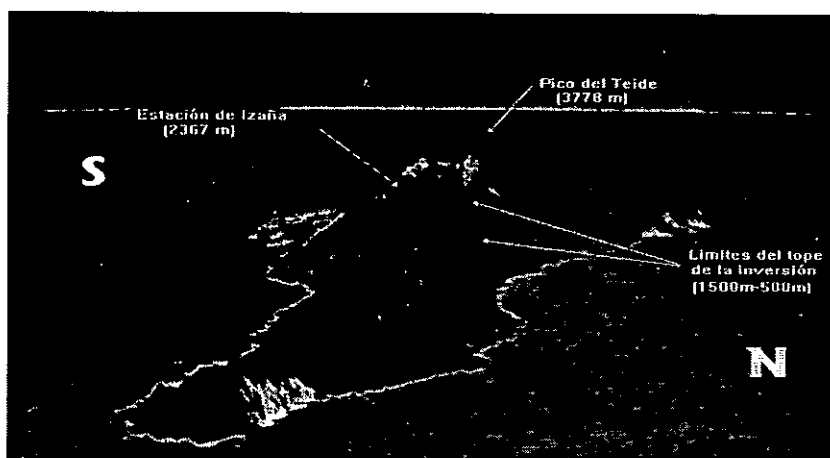


Fig.2.1. Mapa de la isla de Tenerife donde se indica la localización de la Estación de Izaña, el Pico del Teide y los límites medios del tope y de la base de la inversión de temperatura.

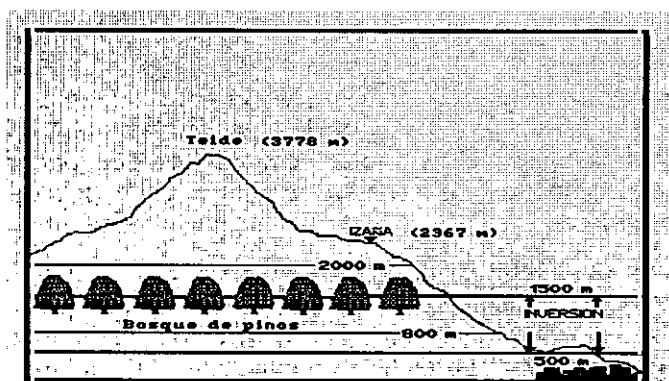


Fig. 2.2. Perfil vertical esquemático de la situación de la estación VAM de Izaña respecto a la inversión de temperatura y al bosque de pinos.

Debido a la altitud de Izaña, las temperaturas muestran fuertes oscilaciones a lo largo del año, a diferencia de lo que sucede a nivel del mar. La temperatura mínima absoluta fue de -9.1°C en Marzo de 1921, y la máxima absoluta, se registró en Julio de 1995, con $+30.5^{\circ}\text{C}$. En cuanto a la tendencia de la temperatura el análisis de la serie de temperaturas medias anuales muestra un aumento de 0.7°C desde 1913 hasta 1992 (Pérez y Abad, 1995).

La precipitación media anual es de 482 mm, siendo muy irregular su distribución, llegándose a registrar 1400 mm en un año, o valores muy bajos en otros, como los registrados en 1992, con 165 mm. El Verano (Junio, Julio

CLIMATOLOGÍA DE IZAÑA (Periodo: 1961-1989)

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	AÑO
T MEDIA (°C)	4.4 ±1.7	4.8 ±2.0	5.9 ±2.1	7.0 ±2.1	9.8 ±1.9	13.4 ±1.0	18.0 ±1.5	17.8 ±1.0	14.0 ±1.5	10.1 ±1.4	7.0 ±1.3	4.7 ±1.6	9.8 ±0.7
T MEDIA MAX. (°C)	7.7 ±2.1	8.3 ±2.3	9.7 ±2.4	11.2 ±2.4	14.2 ±2.2	18.0 ±1.0	22.6 ±1.6	22.3 ±1.1	18.4 ±1.4	13.7 ±1.6	10.3 ±1.5	7.8 ±1.8	13.7 ±0.8
T MEDIA MIN. (°C)	1.0 ±1.5	1.3 ±1.8	2.1 ±1.8	2.8 ±1.9	5.4 ±1.8	8.9 ±1.1	13.4 ±1.4	13.3 ±1.0	9.6 ±2.0	6.4 ±1.3	3.7 ±1.3	1.5 ±1.3	5.8 ±0.6
HUMEDAD (%)	58 ±11	53 ±11	50 ±9	50 ±10	43 ±8	36 ±7	30 ±7	33 ±7	46 ±8	57 ±9	57 ±9	55 ±11	47 ±4
PRECIPIT. MEDIA (l/m ²)	91.8	75.0	50.7	29.1	14.2	1.3	0.4	2.0	18.4	40.6	94.5	85.7	503.5
Nº DÍAS CON LLUVIA	4.0 ±2.9	2.1 ±2.0	2.3 ±1.8	3.0 ±2.5	1.9 ±1.3	0.5 ±1.0	0.3 ±0.5	0.9 ±1.7	2.3 ±2.1	4.7 ±3.7	5.2 ±2.9	4.5 ±2.5	31.9 ±9.7
Nº DÍAS CON NIEVE	3.5 ±3.1	2.6 ±2.5	2.1 ±2.0	1.5 ±1.7	0.6 ±1.7	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0.5 ±0.9	2.9 ±2.5	13.7 ±4.6
Nº DÍAS CON NIEBLA	10.1 ±4.6	8.6 ±4.1	8.1 ±4.3	10.1 ±3.9	5.5 ±2.9	1.2 ±1.6	0.5 ±1.0	0.6 ±1.3	3.7 ±3.8	9.5 ±5.5	8.8 ±5.1	9.1 ±3.5	75.9 ±13.0
TOTAL DE HORAS DE SOL	230.7	230.0	264.4	285.4	344.0	373.2	364.3	354.1	288.9	252.8	215.2	215.7	3418.7
MEDIA DIARIA DE HORAS DE SOL	7.4	8.2	8.5	9.5	11.1	12.4	11.8	11.4	9.6	8.2	7.2	7.0	9.4
% DÍA TEÓRICO	70	73	71	74	82	89	86	87	78	71	66	67	77
VELOCIDAD MEDIA (kmh ⁻¹) DIRECCIÓN	200 WNW	197 NW	155 NW	132 NW	124 SE	162 NW	104 NW	108 WNW	126 NW	155 NW	148 NW	216 W	216 W

y Agosto) suele ser extremadamente seco, y los meses de mayor precipitación son los que se encuentran entre Noviembre y Febrero, pudiéndose alcanzar precipitaciones muy copiosas, como por ejemplo, en Enero de 1974, con 957 mm. El número medio anual de días de lluvia en el periodo 1961-92, fue de 29, el de días de nieve de 13, y el de días de cencellada, de 24. Merece ser destacado el hecho de que el número anual medio de días de nieblas es de 81, aunque esto no impide que Izaña registre la insolación media más alta de las que se registran en España (3404 horas anuales). Los meses de mayor insolación son los de Junio, Julio y Agosto, donde se supera el 80% sobre la duración del día teórica (Pérez y Abad, 1995). En la Tabla 1 se muestra una climatología mensual resumida de algunos parámetros meteorológicos en Izaña.

El viento, dada la importancia que tiene a la hora de interpretar los datos de ozono y de otros componentes relacionados con él, merece especial atención y es tratado a continuación.

2.1.2. Análisis del viento.

El análisis del viento en Izaña nos da una primera visión, aunque no exacta, como se verá posteriormente con el análisis de retrotrayectorias, de la contribución de las diferentes masas de aire según los sectores geográficos de origen.

Los datos de viento utilizados han sido las observaciones diarias realizadas en la Estación de Izaña a las 01, 07, 13 y 18 horas TMG, en el periodo 1978-1987 (Elizaga, 1988). En el siguiente análisis se comentan los promedios estacionales utilizando una "rosa de vientos" de 16 rumbos (Elizaga, 1988).

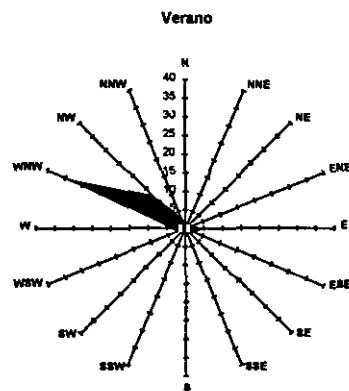


Fig. 2.3. Rosa de los vientos de IZO en Verano. El porcentaje de calmas es de 22.8%.

En verano (Junio, Julio y Agosto), la dirección del viento predominante, como se puede ver en la Fig. 2.3., es la WNW, destacando el mes de Junio, con casi un 43% de viento en esta dirección. En segundo lugar, aparecen los vientos del NW, con lo que se puede decir que el viento predominante, de una forma clara, es del tercer cuadrante.

Cabe destacar que en los vientos del primer cuadrante se observa una disminución de las frecuencias durante el día, aumentando la componente N ligeramente. También se observa un aumento en la frecuencia de los vientos del segundo cuadrante durante el día, destacando que la dirección del E, pasa de un 3.3% durante la noche a un 5.6% durante el día. En el tercer cuadrante, se observa un descenso notable de las frecuencias de todas las direcciones durante el día. Por último, en el cuarto cuadrante se observa un fuerte aumento de las frecuencias de los vientos del NW, que pasan de un 7.7% por la noche a un 17.6% durante el día, experimentándose una disminución de los vientos del W.

En relación a la frecuencia de la velocidad del viento, tanto por la noche como por el día, los vientos más probables están en el rango de 21 a 32 km. h⁻¹, aunque en general se observa que los vientos diurnos tienen una velocidad más baja que los nocturnos, y que se produce también una disminución durante el día de las calmas.

En otoño (Septiembre, Octubre y Noviembre), los vientos del WNW y del NW predominan de una forma absoluta, aunque con menos frecuencia que en verano, tal y como se puede ver en la gráfica 2.4. El mes que muestra una mayor frecuencia de vientos de WNW en esta estación es Octubre con un 31%, y el mínimo Noviembre con un 25%.

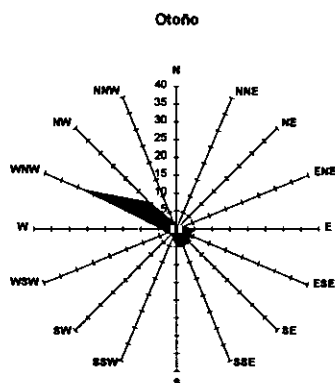


Fig. 2.4. Rosa de los vientos de IZO en Otoño. El porcentaje de calmas es de 17.2%.

Los vientos del primer cuadrante experimentan en general una disminución durante el día, excepto los del ENE, que se intensifican, mientras que los vientos del segundo cuadrante se intensifican durante el día. En el

tercer cuadrante se produce un acusado descenso de las frecuencias durante el día, mientras que en el cuarto cuadrante, se observa un aumento de la frecuencia, pasando de un 7.6% durante la noche a un 13.8% durante el día.

En relación a la frecuencia de la velocidad, durante la noche, un gran porcentaje de los vientos están en el rango de $33\text{-}50\text{ km h}^{-1}$, mientras que por el día disminuyen la velocidad, teniendo predominio el rango de $21\text{ a }32\text{ km h}^{-1}$.

En invierno (Diciembre, Enero y Febrero), las direcciones predominantes vuelven a ser del cuarto cuadrante (Fig. 2.5.), sobre todo del WNW, con un máximo en Febrero de 32.8%. Cabe destacar también, que en Diciembre y en Enero se producen las frecuencias menores del sector WNW de todo el año.

No existen diferencias apreciables entre el día y la noche en las frecuencias de los vientos del primer cuadrante. En el segundo cuadrante, durante el día, se produce una disminución en los sectores SE y SSE, y un aumento en los sectores E y ESE. En el tercer cuadrante, todos los sectores experimentan una disminución en sus frecuencias diurnas. En los vientos del cuarto cuadrante, se experimenta un aumento de la dirección NW y una disminución de la W. En cuanto a la velocidad, durante la noche predominan los vientos en el rango de $33\text{ a }50\text{ km h}^{-1}$, y por el día los comprendidos en el rango de $21\text{ a }32\text{ km h}^{-1}$.

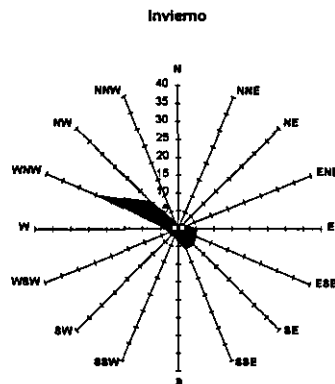


Fig. 2.5. Rosa de los vientos de IZO en Invierno. El porcentaje de calmas es de 16.9%

En primavera (Marzo, Abril y Mayo), se observa una acusada preponderancia de los vientos del WNW (Fig. 2.6.), siendo Mayo el mes que presenta una mayor frecuencia de vientos de esta dirección (40%). En el primer cuadrante no se observan diferencias apreciables entre el día y la noche. En cambio, en el segundo cuadrante destaca el aumento de la dirección E durante el día, observándose en general un aumento de las direcciones de este cuadrante durante el día. En el tercer cuadrante, por el contrario, se observa una disminución notable de la frecuencia durante el día.

En el cuarto cuadrante, se observa un aumento muy notable de las frecuencias durante el día de la dirección NW, y un aumento menor en la dirección NNW, registrándose por el contrario, una disminución durante el día de las direcciones W y WNW.

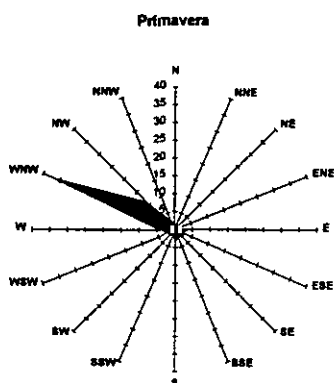


Fig. 2.6. Rosa de los vientos de IZO en Primavera. El porcentaje de calmas es de 18.2%

En cuanto a la frecuencia de la velocidad del viento, cabe destacar que durante la noche se registran vientos más fuertes, comprendidos en el rango de 33 a 50 km h^{-1} , y durante el día, la velocidad media disminuye, siendo predominantes los vientos comprendidos en el rango de 21 a 32 km h^{-1} .

En términos generales, se observan dos diferencias importantes entre los vientos nocturnos y los diurnos (*Elizaga, 1988*), que pueden tener gran importancia a la hora de interpretar los valores de ozono superficial medidos en Izaña:

1. el viento rola hacia el norte durante el día, observándose una mayor frecuencia de la componente NW, hecho observado en todas las estaciones.
2. la velocidad de los vientos es menor durante el día que durante la noche.

Estos hechos se pueden explicar teniendo en cuenta la orografía de la isla, en general, y el entorno del observatorio, en particular, circunstancias que producen un régimen de brisas diario muy característico. El Observatorio de Izaña se encuentra sobre la dorsal de la isla de Tenerife, y al este se encuentra una amplia ladera que desemboca en el valle de Güimar. Esta ladera se calienta durante el día provocando la aparición una brisa diurna ascendente del primer cuadrante (entre 45° y 100°), estableciéndose durante la noche una brisa descendente en sentido contrario (del tercer cuadrante). Al S y al SW del Observatorio se encuentra la zona de Las Cañadas y el pico del Teide, áreas de escasa vegetación, donde se producen intensos calentamientos del aire junto la suelo por el día e intensos enfriamientos durante la noche, que provocan una serie de circulaciones de tipo local. Estas circunstancias meteorológicas locales provocan que a la circulación general a esta altura,

generalmente del tercer cuadrante, se le suma un viento del primer cuadrante durante el día, provocado por la brisa, y un viento del tercer cuadrante por la noche. El resultado es tal, que durante el día la circulación del WNW rola hacia el N, convirtiéndose en NW, y haciendo disminuir su velocidad. En cambio, por la noche, el efecto es al contrario, aunque bastante más débil: los vientos rolan al S, con una resultante más cercana al W. Naturalmente, estos procesos de brisa serán menos importantes cuanto más fuertes sean los vientos procedentes de la circulación general, y esto lo que generalmente sucede. El efecto de la brisa diurna es máxima en verano, siendo la frecuencia de los vientos del NW la máxima del año. Este hecho es esperable por cuanto es en verano cuando el calentamiento de la ladera es máximo y por tanto más fuerte el régimen de brisas.

El papel jugado por la ladera que se encuentra al WNW del Observatorio, es significativamente menos importante por dos razones: 1. La brisa diurna (ascendente), que pudiera activarse, coincide en dirección y sentido con el viento procedente de la circulación general; 2. El calentamiento de esta ladera es mucho menor porque generalmente está cubierta por el mar de nubes provocado por los vientos alisios, y porque su cobertura vegetal es considerable, impidiendo un calentamiento intenso de la misma.

La razón que explica el predominio de los vientos del cuarto cuadrante, la encontramos en la topografía de 700 hPa (*Font, 1956*), ya que los mapas sinópticos a este nivel muestran, prácticamente a lo largo de todo el año, una corriente del WNW sobre Canarias que se encuentra por encima de la capa húmeda del alisio que sopla del NE. En los meses de Julio, Agosto y Septiembre, se desarrolla un núcleo de altas presiones en 700 hPa sobre la baja térmica del Norte de África, que hace que las islas queden a este nivel, en una zona de transición entre dos núcleos de alta presión. En estos meses queda un poco debilitada esa clara y predominante circulación del WNW, siendo frecuentes las invasiones de aire sahariano.

2.1.3. La inversión de temperatura.

La inversión de subsidencia es característica de la región subtropical, siendo registrada en un 90% de los días del año. Las características de la inversión de temperatura son determinadas mediante la información proporcionada por los radiosondeos meteorológicos efectuados a las 00 y 12 TMG, diariamente desde 1958, en el Centro Meteorológico Territorial, en Santa Cruz de Tenerife. La Fig. 2.7. nos muestra la variación anual de la altura del tope y de la base de la inversión de temperatura. Como se puede comprobar, la inversión se sitúa en los niveles más bajos en verano, y en los más altos en invierno, sobrepasando en ocasiones la altura de la estación. También se observa que el espesor de la capa de inversión es máximo en verano y mínimo en invierno.

La diferencia de temperatura entre el tope y la base de la inversión nos indica la "fortaleza" de la inversión de temperatura, y tal y como se puede observar en la Fig. 2.8., esta diferencia muestra una variación estacional, con

valores máximos en verano, y mínimos en invierno. Este hecho junto al mencionado anteriormente (Fig. 2,7.), nos indica que la inversión de temperatura es más intensa en verano, mostrando la capa de inversión espesores mayores y también gradientes mayores de temperatura, y por el contrario, es notablemente más débil en Invierno.

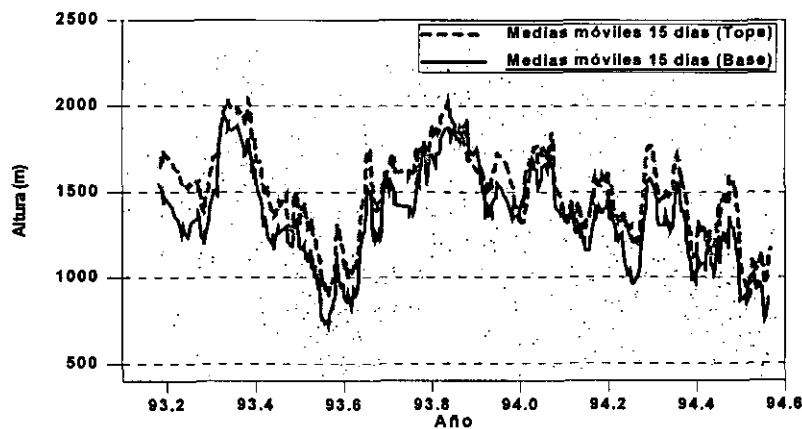


Fig. 2.7. Medias móviles de 15 días de las altura del tope y de la base de la inversión de temperatura en Tenerife.

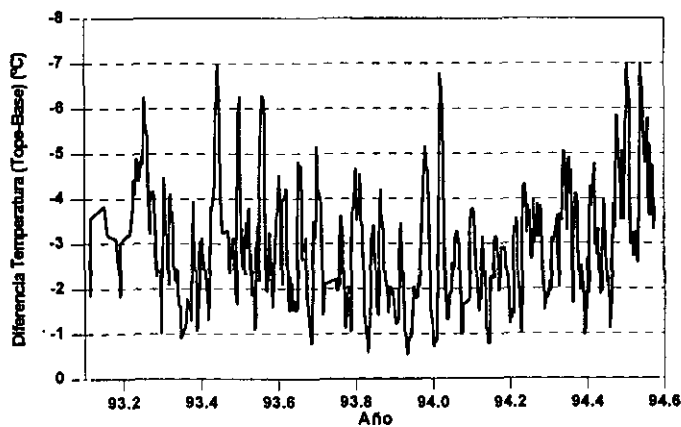


Fig. 2.8. Diferencia de temperaturas entre el tope y la base de la inversión de temperatura en Tenerife, a lo largo del año.

Un resultado que nos permite estimar la "eficacia" de la inversión de temperatura, lo encontramos en la Fig. 2.9., que nos muestra la humedad relativa (%) en la base y en el tope de la inversión. La inversión de temperatura mantiene aisladas dos masas de aire muy diferentes: una húmeda (55%-60%) y relativamente fresca por debajo de la inversión, y que está asociada a los vientos alisios, y otra seca (20%) y relativamente cálida por encima de la misma. Un análisis detallado de las características de la inversión nos permite comprobar la enorme eficacia de la inversión a la hora de separar dos masas de aire diferente, sobre todo en verano. En esta época del año, la humedad relativa en las capas más bajas aumenta como consecuencia de la intensificación de los vientos alisios y de la convección a pequeña escala que se produce como consecuencia del mayor calentamiento del suelo, observándose en cambio, una masa de aire extremadamente seca sobre la inversión de temperatura.

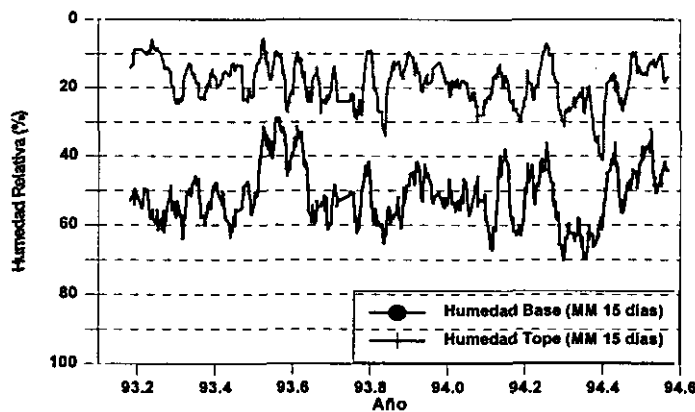


Fig. 2.9. Humedad relativa (%) en la base y en el tope de la inversión de temperatura, en Tenerife, a lo largo del año.

2.1.4. El mar de nubes.

Como "mar de nubes" se conoce al característico manto de estratocúmulos bajos que se establece sobre el mar (en general en toda la región subtropical) y al norte de las islas, quedando retenido por la orografía de las mismas, y que alcanza su máxima frecuencia y extensión en verano.

La presencia del mar de nubes es una manifestación clara de la existencia de una potente inversión de temperatura ocasionada por dos procesos complementarios: Por un lado, el alisio que sopla del NE transportando masas de aire frescas y húmedas, y por otro lado la subsidencia del NW que se establece por encima de la inversión transportando aire seco de altos niveles.

La Fig. 2.10. muestra la frecuencia mensual y la altura del mar de nubes en Tenerife, obtenido de las observaciones realizadas del mar de nubes a las

6, 12 y 17 horas TMG en la estación de Izaña. La altitud de la estación permite realizar una observación sistemática de la clase y cantidad de nubes existente en niveles más bajos y determinar sin gran error (con referencias geográficas) la altura sobre el nivel del mar del límite superior del mar de nubes, el cual coincide normalmente con el de la capa de aire húmedo característica de niveles bajos.

Como se puede observar en la Fig.2.10, la frecuencia máxima aparece en verano (en más de un 90% de las observaciones) y es entonces cuando la altura del mar de nubes se sitúa en los niveles más bajos (por debajo de 1400 m). En el resto del año la aparición del mar de nubes no deja de ser un hecho importante (más del 50% de las observaciones) y se observa en niveles más altos (en torno a los 1600 m) alcanzando en ocasiones el nivel de la estación.

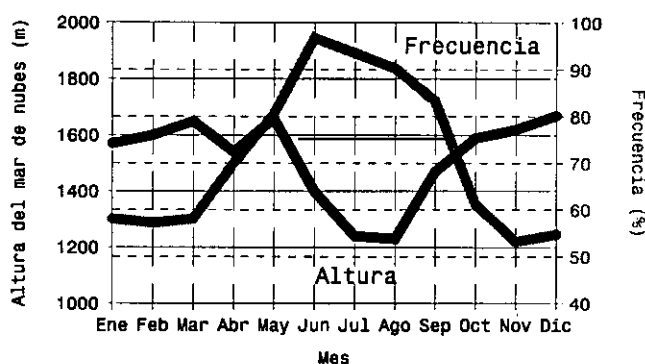


Fig. 2.10. Frecuencia y altura medias del "mar de nubes" en Tenerife.

Las observaciones efectuadas desde Izaña corresponden al mar de nubes sobre Tenerife y sobre la costa próxima, por lo que en cierto modo deberán estar afectados por las condiciones locales que impone la orografía. En cuanto a la variación diurna, cabe destacar el hecho de que la altura del mar de nubes es siempre mínima a las 6 horas, presentando además la menor extensión del día, y es máxima a las 12 horas (*Font, 1956*).

El mar de nubes se forma sobre los valles y las laderas de barlovento del alisio con una frecuencia muy superior a la que se registra sobre los valles de sotavento, donde el efecto de la corriente descendente, transportando aire seco, inhibe el desarrollo del mar de nubes. La mayor frecuencia de días despejados de mar de nubes se registra a las 6 horas, debido también a los vientos descendentes locales de montaña que se activan durante la noche, como hemos visto en la sección 2.1.2., de tal modo que es curioso observar cómo al amanecer la isla puede aparecer despejada, pero rodeada del estrato de nubes a partir de una distancia corta de la isla (*Font, 1956*).

La explicación de la variación diurna de la altura del mar de nubes también está relacionada con el régimen de brisas diario. Durante la noche, si bien los vientos catabáticos no son los suficientemente eficaces como para

hacer desaparecer el mar de nubes, sí hacen disminuir su altura. Por el día ocurre lo contrario: los vientos de ladera ascendentes que se activan por calentamiento de las laderas, producen una elevación del mar de nubes.

El conocer diariamente las características del mar de nubes (extensión, altura, fragmentación, etc.), y su evolución a lo largo del día, es básico para poder interpretar de forma correcta las medidas de los diferentes componentes atmosféricos que se realizan en Izaña, entre los que cabe destacar el ozono superficial. La inversión actúa como una tapadera que evita de una forma significativa la llegada a la estación de masas de aire procedente de niveles bajos, potencialmente contaminados por las actividades humanas (humos de fábricas, vehículos, etc.) pero se registra solamente a las 00 y 12 horas TMG. Sin embargo, el mar de nubes nos puede dar una información bastante aproximada de la inversión de temperatura (al menos de su existencia) a lo largo de todo el día y también de la noche, por ocultación de las luces de los pueblos y ciudades y por los reflejos de luz en las nubes.

2.2. Procesos atmosféricos a escala sinóptica.

2.2.1. El papel jugado por la célula de Hadley. La tropopausa en la vertical de Tenerife.

Si bien las condiciones locales son muy importantes a la hora de entender las diferentes situaciones meteorológicas locales y de corto periodo que se registran en Izaña, existen una serie de procesos atmosféricos a gran escala que son los responsables de que se establezca una determinada circulación a escala sinóptica en esta región. Tal vez, el más importante sea el que se deriva de la circulación atmosférica meridional a escala mundial, como consecuencia de los intercambios de calor entre el ecuador y los polos (Fig. 2.11.), y que en la región subtropical es la rama descendente de la célula de Hadley (*Palmén y Newton, 1969*), situada en torno a los 30°N. Esta "subsistencia a gran escala" juega un papel fundamental en la dinámica de la atmósfera libre por encima de la capa de inversión.

La rama descendente la célula de Hadley, en torno a los 30°N, se caracteriza porque produce fuertes subsidencias de aire que están asociadas al cinturón de anticiclones de esta latitud, y que provocan una troposfera seca y dinámicamente estable, inhibiendo la formación de fenómenos convectivos y las ascensiones de aire. Por esta circunstancia, en esta latitud se encuentra el cinturón de desiertos más importante.

El hecho de que la meteorología generada por la subsidencia a gran escala esté asociada a buen tiempo (meteorológicamente hablando), y a fenómenos poco significativos y de escaso interés a nivel de predicción, por un lado, y el hecho de que el cinturón de 30°N sea una región relativamente poco poblada (grandes áreas desérticas y océanos), por otro, quizás sean las dos causas por las que la dinámica asociada a los efectos de subsidencia a gran escala, no haya sido muy estudiada hasta la fecha. Sin embargo, desde el punto de vista de composición atmosférica, esta zona tiene un enorme interés

por cuanto es aquí donde tienen lugar importantes procesos de intercambio estratosfera-troposfera asociados a la ruptura de tropopausa del chorro subtropical (Newell et al., 1963; Newell et al., 1972).

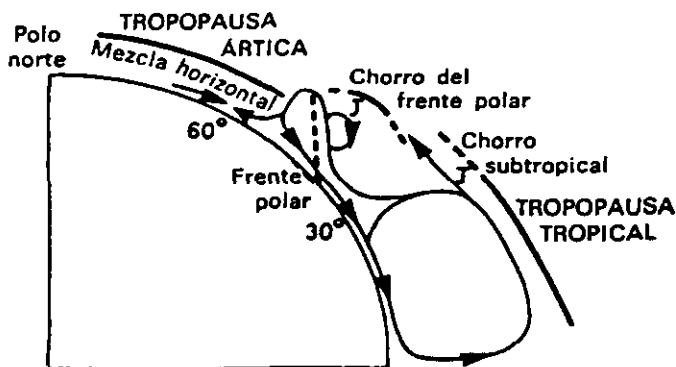


Fig. 2.11. Modelo de circulación atmosférica.

En general, podemos hablar de tres tropopausas: Una ártica o polar, muy baja, situada en torno a 8-10 km de altitud, otra característica de latitudes medias, situada entre 10-12 km, y una tropopausa tropical muy alta, situada entre 14-18 km. Entre estas tropopausas, existen zonas de discontinuidad por donde discurren los chorros polar y subtropical, respectivamente, y donde existe un solape de tropopausas (Palmén y Newton, 1969). En la región que nos ocupa (alrededor de 30°N), existe un solape entre la tropopausa propia de latitudes medias y la tropopausa tropical, y en la mayoría de los radiosondeos son interceptadas dos tropopausas: la primera, de latitudes medias y la segunda, tropical.

Para conocer la posición aproximada del área donde se producen los intercambios estratosfera-troposfera, es decir, donde discurre el chorro subtropical, se ha realizado un análisis de la tropopausa en la vertical de Tenerife. La Fig. 2.1.2. muestra la media mensual de la altura de la primera y de la segunda tropopausa, realizada con los dos radiosondeos diarios efectuados en la estación de S/C de Tenerife en el periodo 1982-90.

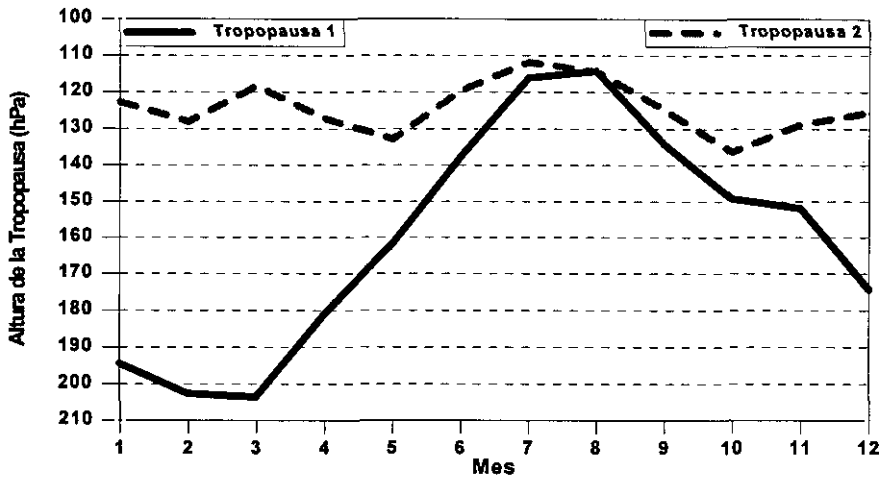


Fig. 2.12. Altura media de la primera y de la segunda tropopausa a lo largo del año en la vertical de Tenerife.

Se puede comprobar el hecho de que durante la mayor parte del año encontramos dos tropopausas, una situada entre 160 y 200 hPa y otra más alta, entre 120 y 130 hPa. Esta situación correspondería al esquema correspondiente al invierno (Fig. 2.13.a), y por lo tanto tendríamos el solape de tropopausas y el chorro subtropical en latitudes inferiores a Tenerife por lo que la mayoría de los procesos de entrada de aire estratosférico podrían estar teniendo lugar al sur de las islas Canarias. Estos resultados coinciden con los de *Rex (1969)* que sitúan la posición media del eje del chorro subtropical en invierno a 27.5°N .

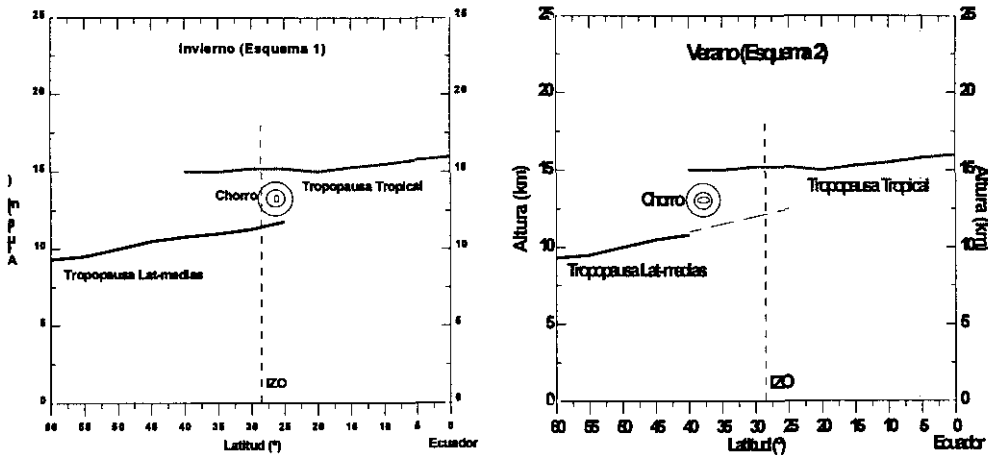


Fig. 2.13. a) y b); Esquema de la posición del "Jet" (Chorro) subtropical en relación a la vertical de Tenerife en Invierno y en verano, respectivamente.

Por el contrario, en verano podemos observar como la primera tropopausa se eleva y prácticamente coincide con la segunda, pudiendo decir que la mayor parte del tiempo estaríamos midiendo prácticamente una sola tropopausa, por lo que nos encontraríamos en el caso mostrado en el esquema 2 (Fig. 2.13.b). En este caso, la circulación, modulada por la radiación solar, se ha desplazado hacia latitudes más altas, encontrándose el chorro subtropical al norte de las islas Canarias, en torno a los 45°N (*Geller y Wu, 1987*). Por tanto, en esta época del año los intercambios estratosfera-troposfera están teniendo lugar más al norte, favoreciendo, debido a la circulación subsidente y meridiana hacia el sur, la llegada a la estación de Izaña de componentes atmosféricos de marcados rasgos estratosféricos, como se demostrará más adelante. Los esquemas anteriores han sido confeccionados con la información latitudinal proporcionada por *Palmén y Newton (1969)* y por la información obtenida de la estadística de radiosondeos de Santa Cruz de Tenerife.

2.2.2. La corriente marina de Canarias: Su papel en la dinámica atmosférica subtropical.

De acuerdo con los mapas de temperatura del agua del mar (*McDonald, 1938; Newell et al., 1972*), se observa que en Enero las isotermas, que normalmente siguen los paralelos, muestran una notable inclinación hacia el S a partir de las islas Azores, llegando casi a discurrir paralelas a la costa africana cerca de Canarias. Este hecho es debido a la corriente oceánica de Canarias procedente del N, que arrastra aguas frías a la región subtropical. En Julio, la inclinación de las isotermas es mucho más acentuada, de forma que la temperatura del mar en Canarias es igual que en aguas de Las Azores (21.5°C aproximadamente). En Enero el gradiente latitudinal de la temperatura del agua del mar es de unos 3°C por cada 10° de latitud, mientras que en Julio es prácticamente nulo.

Por tanto, el régimen de los alisios determina una corriente casi permanente de aire que corre sobre una superficie isoterma, o como ocurre en la vecindad de África, cada vez más fría, de tal modo que las masas de aire conservan la temperatura que poseían en origen y en ocasiones incluso disminuye. Este hecho favorece la subsidencia de masas de aire en altura y obstaculiza claramente la formación de fenómenos convectivos. Como se puede comprobar la corriente de Canarias tiene un efecto importante en la dinámica atmosférica de esta región, favoreciendo la subsidencia de aire sobre la misma y el fortalecimiento del alisio en niveles bajos.

2.2.3. Trayectorias isobáricas: La opción inicial.

Antes de 1989, para la interpretación de los diferentes componentes atmosféricos de la estación (CO₂, CH₄ y ozono superficial) se utilizaba una clasificación de tipos de tiempo basada en el análisis de mapas meteorológicos

de superficie, 805, 700 y 500 hPa. Esta clasificación incluía tres clases: Situación de Sahara, perturbaciones oceánicas y alisio (Navascués, 1989). Esta clasificación de situaciones fue utilizada para la interpretación de resultados por Schmitt et al. (1989), Navascués y Rus (1991) y otros autores. Sin embargo, la clasificación establecida, además de no ser suficientemente representativa de los movimientos reales de las masas de aire por provenir del análisis de mapas y no de trayectorias "reales" de masas de aire, presentaba algunas deficiencias de concepto. La situación de alisio no es posible encontrarla en niveles superiores al de la inversión de temperatura, ya que esta circulación está limitada a los niveles más bajos de la troposfera. Por otro lado, las situaciones atlánticas no distinguían entre las que provenían del Sur o las que procedían del N, aunque este hecho no tiene gran importancia, ya que como veremos más adelante, la contribución de masas de aire procedentes de la región meridional atlántica es despreciable.

Las retrotrayectorias son absolutamente necesarias para poder conocer el origen geográfico (aproximado) de las masas de aire y así poder interpretar mejor las medidas de los diferentes componentes atmosféricos que se miden en una estación. Si bien la utilización de los análisis de trayectorias para estudiar determinados episodios atmosféricos, es relativamente antigua (comenzó en la década de los 60) (Danielsen, 1961), su análisis sistemático y rutinario es relativamente reciente debido a que sólo en los últimos diez años han sido resueltos de una manera satisfactoria los problemas de tiempo de cálculo que existían. De este modo, y a mediados de los años 80, se empezaron a utilizar las retrotrayectorias isobáricas a diferentes niveles por parte de los diferentes servicios meteorológicos e institutos dedicados a la investigación de la atmósfera, incorporándolas en sus análisis rutinarios y comenzaron a utilizarse de forma discrecional (para análisis de episodios solamente) las retrotrayectorias isentrópicas.

En el caso de Izaña, empezaron a recibirse análisis diarios de retrotrayectorias de 2 días a diferentes niveles isobáricos (600, 700, 770 y 800 hPa), por parte del INM en Madrid, a partir de 1989. La confección de estas trayectorias requiere los datos de salida a niveles de presión determinados (los campos de análisis, no los de predicción) del modelo del INM, LAM (Limited Area Model), que son interpolados linealmente en el tiempo con un paso de 15 minutos. En cada medio paso de tiempo, el campo de viento interpolado en el tiempo, se interpola espacialmente hasta la posición de la partícula mediante una interpolación lineal simple (INM, 1988).

Se estableció una clasificación de masas de aire basada en las trayectorias isobáricas proporcionadas por el INM que tuviera en cuenta la distribución latitudinal de los componentes atmosféricos, las regiones geográficas fácilmente identificables (Europa, África, Océano, Canarias, etc) y su potencial capacidad contaminante. Esta clasificación que fue publicada por vez primera en Cuevas et al. (1991), establecía 8 clases, que son las siguientes:

1. **Sahara Directo (SD):** Masas de aire que llegan a Tenerife directamente del Sahara Occidental y norte de África en el sector geográfico (45°-180°).

2. **Europa (EU):** Masas de aire con origen en Europa (gran parte de ellas en la Península Ibérica), en el sector (0°-45°) y que pueden estar contaminadas.

3. **Atlántico Norte (AN):** Masas de aire provenientes del sector limpio del Atlántico norte (275°-360°).

4. **Sur(w)-oeste (SW):** Masas de aire, generalmente limpias que proceden del Atlántico subtropical o ecuatorial (180°-265°).

5. **Sahara Curvado (SD):** Masas de aire procedentes del SW de Canarias pero que tienen su origen en el Sahara.

6. **Atlántico Curvado (AC):** Masas de aire procedentes del primer cuadrante pero que sin tocar en Europa proceden del Atlántico Norte o Noroeste.

7. **Local (LO):** Masas de aire de recorrido muy corto (menor a 500 km) que circulan sobre o en los alrededores de las islas Canarias.

8. **(W) Oeste:** Masas de aire procedentes de un flujo zonal del W puro (265°-275°).

Se realizó el análisis de la trayectorias diarias correspondientes a los años 1989-91(3 años) de los niveles isobáricos 600, 700 y 770 hPa y se comprobó que las trayectorias isobáricas no eran válidas para hacer un análisis detallado de episodios determinados.

Comprobando los enormes errores que se cometen en el análisis de trayectorias isobáricas, en casos extremos se pueden desviar de la trayectoria real 1000 km en 12 horas (*Danielsen, 1961*), se decidió reagrupar las trayectorias de tal manera que solamente se obtuvieran 3 clases. De este modo, la situación de Sahara agrupó a las de Sahara Directo, Sahara Curvado y Local, ya que se comprobó que esta última generalmente se registraba después de intrusiones saharianas y que conservaba muchas de las características propias de las situaciones de Sahara (calima y polvo asociado, valores bajos y estables de ozono superficial y dióxido de carbono). Por otro lado se consideró la contribución europea y por último, y bajo la denominación de oceánicas, se incluyeron todas aquellas con origen en el Océano Atlántico, aunque los resultados nos mostraron que más de 95% de las mismas eran del Atlántico Norte o atlánticas curvadas.

Teniendo en cuenta que las trayectorias isobáricas son tanto más erróneas cuanto más largas son, esta clasificación de solamente tres clases y realizada con trayectorias relativamente cortas (48 horas), pretende dar una primera estimación de la contribución europea, Africana y oceánica de las masas de aire que llegan a Tenerife en diferentes niveles isobáricos, eliminando en lo posible los errores inherentes a este tipo de trayectorias.

En los resultados que aparecen a continuación, se incorporaron las trayectorias isobáricas de 850 hPa proporcionadas por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, USA) (Harris, 1982) del periodo Enero-83 a Diciembre de 1987, con el fin de disponer de un nivel relativamente bajo (alrededor de 1500 m) e intentar ver diferencias de los sectores por alturas. Las retrotrayectorias isobáricas diarias de 850 hPa calculadas para Izaña en un periodo de cinco años, fueron trazadas hasta cinco días hacia atrás, pero sólo se consideraron los cuatro primeros con el fin de minimizar los errores.

Se calcularon porcentajes medios mensuales de las contribuciones de cada una de la trayectorias tipo. Estos valores se dibujaron en diagramas triangulares, en los que en cada vértice aparece un tipo de trayectoria principal y en el que los puntos expresan la contribución en porcentaje (%) de cada tipo de trayectoria para cada mes siguiendo las escalas que aparecen en cada uno de los lados del triángulo.

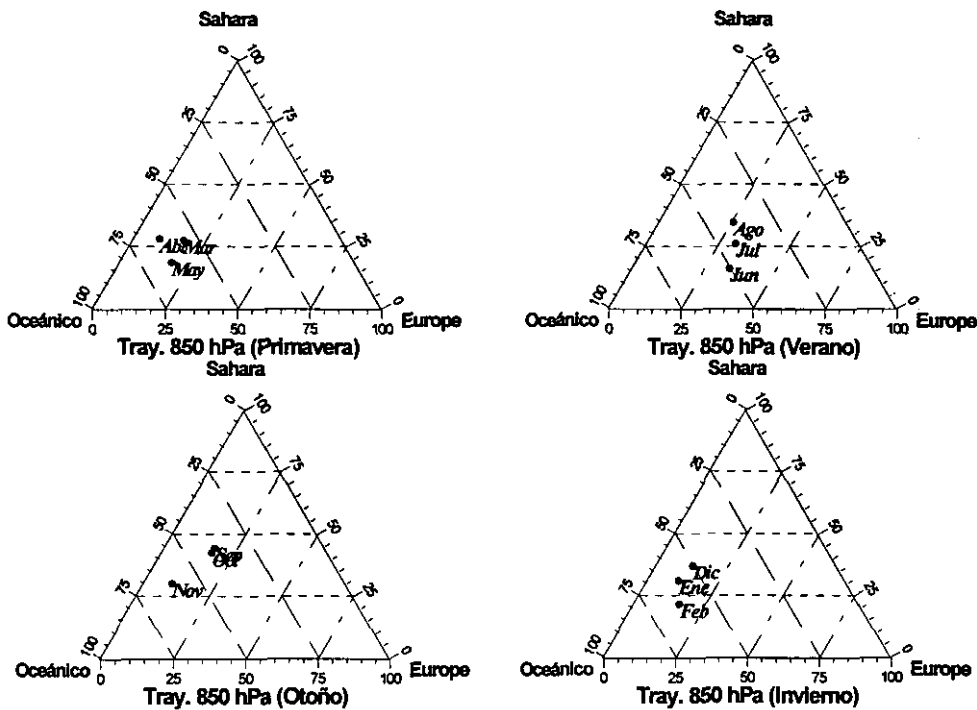


Fig. 2.14. Porcentaje de trayectorias isobáricas oceánicas, saharianas y europeas a 850 hPa, en invierno (D,E,F), primavera (M,A,M), verano (J,J,A) y Otoño (S,O,N), respectivamente. La escala de porcentaje correspondiente a cada vértice del triángulo, es la que marca 100% en dicho vértice.

Del análisis de las trayectorias isobáricas del nivel de 850 hPa (1500 m aproximadamente), podemos ver que en primavera, la contribución del sector Sahara es mínima en los tres meses, que es cuando la contribución oceánica es más importante, siendo la contribución del continente europeo

relativamente pequeña. En verano, en cambio, se observa una contribución significativa del sector europeo (entre un 25% y un 35%, con un máximo en Junio) tal y como era de esperar, ya que es en esta estación cuando se intensifica en niveles bajos la circulación del alisio. En otoño la contribución europea vuelve a disminuir, observándose una importante contribución del sector Sahara en Septiembre y Octubre, disminuyendo en Noviembre, mes que se asemeja bastante a los de invierno, en los que existe una contribución muy importante del sector oceánico, moderada del Sahara y pequeña del sector europeo. Merece ser destacado el hecho de que en este nivel no se observa en verano una contribución importante del sector Sahara, excepto en Agosto, y que en primavera la contribución mayoritaria es del sector oceánico.

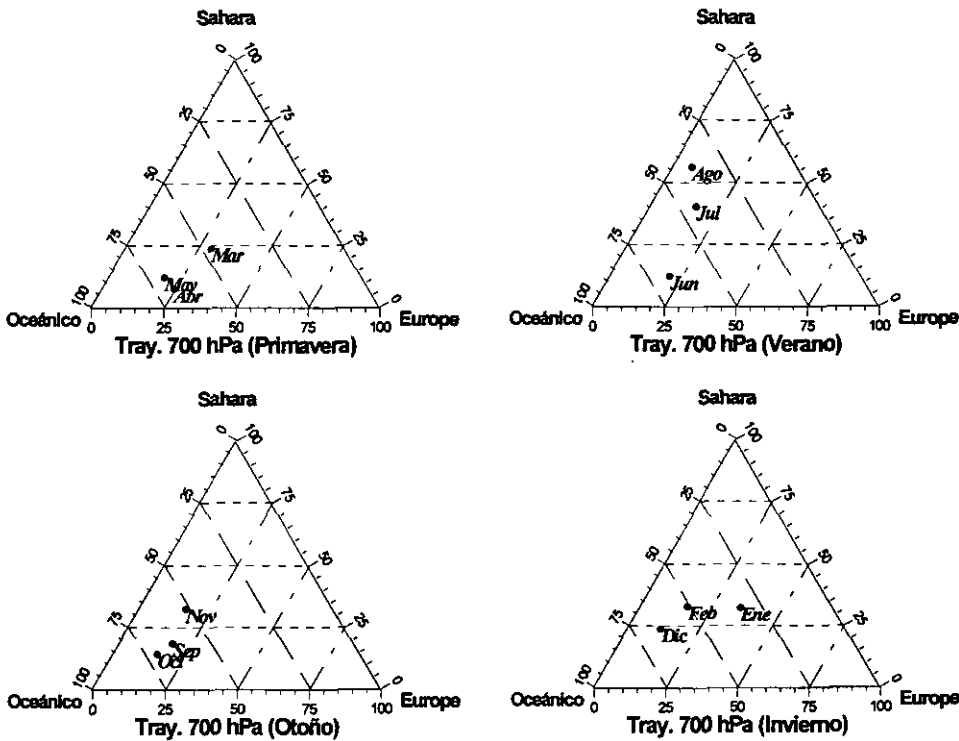


Fig. 2.15. Porcentaje de trayectorias isobáricas oceánicas, saharianas y europeas a 700 hPa, en invierno (D,E,F), primavera (M,A,M), verano (J,J,A) y Otoño (S,O,N), respectivamente.

En el nivel de 700 hPa (3000 m aproximadamente) la situación en primavera es similar a la de 850 hPa, con contribución máxima del sector oceánico. En cambio en verano se produce un cambio radical en la circulación atmosférica: al principio del verano (Junio), la situación es similar a la de Abril y Mayo, teniendo una contribución máxima de trayectorias oceánicas (la mayoría del Atlántico Norte) y mínima de Europa y el Sahara, pero en Julio y Agosto, la contribución de trayectorias saharianas es muy notable (más de un 40%), que coincide con los frecuentes episodios de polvo del Sahara. En

Otoño, la contribución del Sahara disminuye, observándose una distribución por sectores similar a la encontrada en primavera. Finalmente, en invierno, la contribución del sector Sahara vuelve a ser un poco más relevante, aunque siempre mucho menor a la que se registra en verano, observándose que en Enero se produce el mayor porcentaje de trayectorias europeas.

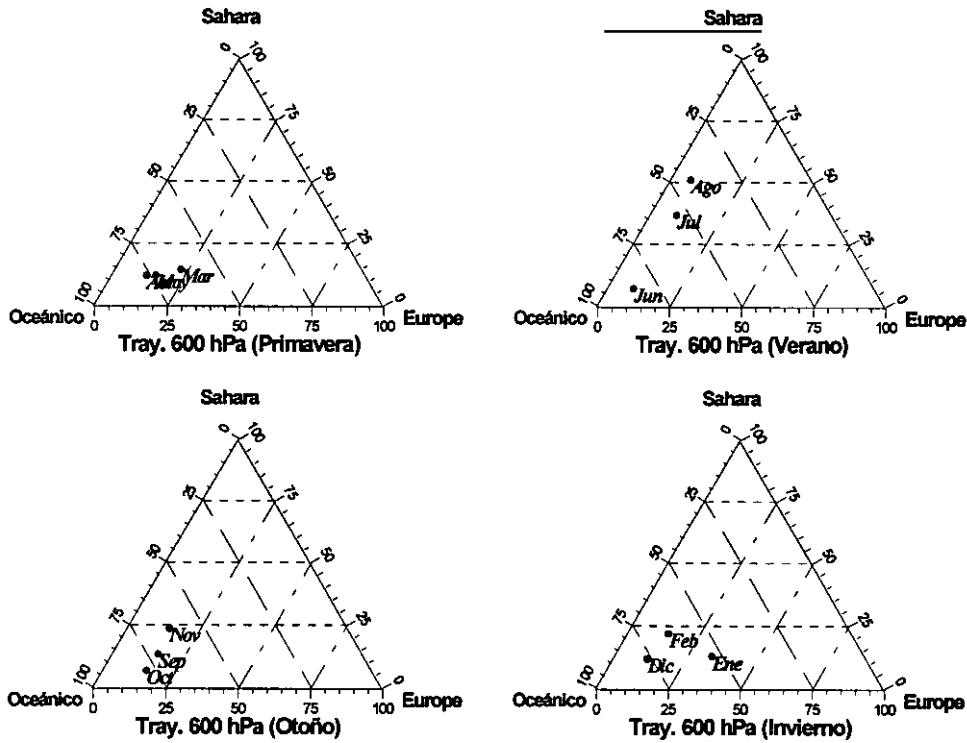


Fig. 2.16. Porcentaje de trayectorias isobáricas oceánicas, saharianas y europeas a 600 hPa, en invierno (D,E,F), primavera (M,A,M), verano (J,J,A) y Otoño (S,O,N), respectivamente.

En el nivel isobárico más alto, 600 hPa (4200 m aproximadamente), los meses de primavera registran los mayores porcentajes de trayectorias oceánicas (prácticamente todas provienen del Atlántico Norte), volviendo a repetir los meses de verano la misma evolución que en el nivel de 700 hPa, aunque con menor porcentaje del sector europeo y algo menos contribución del Sahara. El Otoño en 600 hPa, es similar al de 700 hPa, pero reduciendo los porcentajes de los sectores europeo y sahariano. Finalmente, en invierno se observa una notable reducción de la contribución sahariana, respecto a la situación en 700 hPa, volviendo a ser el mes de Enero cuando se produce el máximo transporte de Europa.

Como se puede deducir del análisis de las trayectorias en estos tres niveles, a medida que nos elevamos en altura, la contribución europea disminuye, aumentando la oceánica. En niveles bajos la contribución europea

es significativa en verano, si bien hay que hacer notar que se trata de niveles relativamente altos, siempre por encima de la capa de inversión, aunque suelen estar próximos a ella. Desgraciadamente no se dispone de niveles más bajos (950 ó 1000 hPa) donde observaríamos, sin duda alguna, una contribución muy importante del sector europeo durante todo el año.

Existe otra clasificación de retrotrayectorias isobáricas en Tenerife, la realizada por *Sancho et al. (1992)* a partir de las trayectorias en los niveles isobáricos de 850 y 700 hPa del periodo Enero-83 a Diciembre de 1987 facilitadas por la NOAA (Harris, 1982). Esta clasificación subestima de una manera importante la contribución del sector Sahara, ya que las trayectorias del SW, que tienen en su mayoría un origen sahariano, son consideradas con origen en la parte sur del Atlántico Norte (las que denominan como del sector 4). Por otro lado, y tal y como se mencionó anteriormente, las trayectorias isobáricas cometen errores que aumentan considerablemente con la longitud de las mismas y no soportan una clasificación tan fina (7 clases) como la que proponen *Sancho et al. (1992)*.

2.2.4. Trayectorias isentrópicas: La solución del problema.

2.2.4.1. Distribución anual de trayectorias isentrópicas atendiendo a su clasificación por sectores geográficos.

La atmósfera constituye una capa muy delgada alrededor de la Tierra, de tal modo que las dimensiones horizontales superan a las verticales en una relación de 1000 a 1, y por ello cabe esperar que existan relaciones semejantes entre las velocidades horizontales y las verticales. Mientras que las primeras se encuentran en el rango de 10-100 m s⁻¹, las verticales son del orden de 10 cm s⁻¹. Estas últimas además de ser muy difíciles de medir son extraordinariamente difíciles de calcular, y generalmente, los modelos numéricos proporcionan resultados muy ruidosos de las mismas que deben ser filtrados y suavizados antes de ser utilizados.

Uno de los métodos utilizados para analizar el transporte de largo recorrido, que ha probado ser estable numéricamente tanto en la horizontal como en la vertical, es el de las trayectorias de 12 horas obtenidas de los vientos que se mueven sobre superficies equipotenciales ($\theta = \text{cte}$).

La temperatura potencial θ se obtiene de las medidas simultáneas de P y T de acuerdo con la ecuación:

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{0.286}$$

donde T viene expresado en grados Kelvin y p en hPa, con $p_0 = 1000$ hPa. La temperatura potencial se conserva cuando no hay intercambio de calor con la masa de aire que se mueve, denominándose entonces, proceso adiabático. Los componentes mayoritarios del aire son el nitrógeno y el oxígeno, y estos gases son malos conductores y radiadores del calor, por lo

que la suposición adiabática es razonable, en una primera aproximación, para el análisis de trayectorias, al menos en la troposfera libre. Los procesos diabáticos en la troposfera libre son poco importantes, ya que son producidos por componentes minoritarios en la atmósfera, tales como el vapor de agua, el dióxido de carbono y el ozono.

Bajo la suposición adiabática, θ se puede considerar como una coordenada lagrangiana, y como se puede calcular la altura de cada superficie equipotencial cada 12 horas, el desplazamiento neto cada 12 horas a lo largo de la trayectoria, nos puede dar el movimiento vertical de la partícula. Este método filtra de una forma automática las oscilaciones de corto periodo que tienden a dar velocidades instantáneas ruidosas

Las trayectorias isentrópicas reflejan mucho mejor que las isobáricas el verdadero recorrido de las masas, ya que el viento real se ajusta mejor a las superficies isentrópicas que a las isobáricas.

Hasta hace muy poco tiempo (finales de los años 80) las trayectorias isentrópicas no eran utilizadas de una forma sistemática y rutinaria porque son más complicadas de obtener que las isobáricas, debido a que estas últimas tan solo requieren los datos de viento de los niveles isobáricos donde se quieran calcular, mientras que el cálculo de trayectorias isentrópicas requieren la altura, la temperatura y el viento de varios niveles isobáricos, puesto que una trayectoria isentrópica puede viajar a través de varios niveles isobáricos. Estos requerimientos hacen que los programas que producen trayectorias isentrópicas sean considerablemente más complejos y costosos que los que producen trayectorias isobáricas. Por otro lado, la otra gran ventaja de las trayectorias isentrópicas es que normalmente proporcionan información en tres dimensiones, es decir, permiten conocer los desplazamientos verticales de las masas de aire, y con ello valorar mucho mejor la importancia real de las posibles fuentes de contaminación.

En este trabajo se utilizan dos tipos de trayectorias isentrópicas, las que se reciben desde 1990, como parte de colaboración con el proyecto AEROCE (Atmosphere/Ocean Chemistry Experiment), y las producidas por el Servicio de Técnicas de Análisis y Predicción (STAP) del INM.

Las trayectorias proporcionadas por el proyecto AEROCE, consisten en dos retrotrayectorias isentrópicas diarias (a las 00 y las 12 TMG) de 10 días, en los niveles 305-310 K (dependiendo de la época del año para ajustarlas lo mejor posible a la altura de Izaña), Estas trayectorias son tridimensionales, es decir proporcionan información del recorrido de la masa de aire en latitud y longitud por un lado, y en altura (niveles de presión) y longitud, por otro.

Los datos termodinámicos y de viento, que son necesarios para el análisis isentrópico, son proporcionados por National Meteorological Center (NMC) de Estados Unidos en forma de rejillas de datos de resolución $2.5^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ para diferentes niveles isobáricos fijos. Los análisis para el cálculo de las trayectorias isentrópicas corresponden son los correspondientes a las 00 y 12 horas TMG.

Las características más importantes del análisis isentrópico del proyecto AEROCE son las siguientes:

1. Dominio: 0°-70°N, 135°W-52.5°E
2. Resolución de la rejilla: 2.5° utilizando la proyección Mercator.
3. Suposición más importante: Troposfera estratificada estable, con una capa límite de 50 hPa de espesor desde el suelo.
4. Resolución vertical: 5K.
5. Rango vertical: $\theta = 275\text{k} - 320\text{k}$.

Las trayectorias isentrópicas se calculan según un método cinemático, es decir solamente se utiliza el viento para el cálculo. El intervalo de tiempo entre dos análisis de trayectorias es de 12 horas, y el cálculo se continúa hacia atrás durante 10 días. También se sigue el desplazamiento de cuatro hipotéticas masas de aire, cada una desplazadas 0.5° en latitud ó longitud de las coordenadas del lugar, con el fin de estimar la difluencia del flujo en el lugar de cálculo.

Detalles de las características del modelo numérico así como del análisis de trayectorias isentrópicas pueden encontrarse en *Merril et al. (1986)*, *Merril (1989)* y *Merrill (1994)*

Las trayectorias desarrolladas por el STAP consisten en retrotrayectorias isentrópicas de dos días obtenidas por un método cinemático, utilizando el modelo LAM del INM, las condiciones de contorno obtenidas del modelo europeo ECMWF, e incluyendo una corrección por aceleración en flujos curvados (*García-Méndez, 1991*). Estas trayectorias son utilizadas, en este trabajo, de forma discreta para análisis detallados de determinados episodios (*Cuevas et al., 1995c*). Estas trayectorias se calculan para los niveles isentrópicos que se deseen (generalmente entre 310 y 335 K) dependiendo de la situación que se pretenda analizar, y permiten obtener también una descripción del movimiento vertical de la masa de aire. Estas trayectorias son más exactas que las proporcionadas por el proyecto AEROCE, puesto que el modelo utilizado tiene mayor resolución espacial (incluyendo la topografía) y temporal.

Además de analizar las trayectorias de forma individual, y con el objeto de intentar comprender las variaciones medidas de ozono superficial y otros componentes, se decidió realizar una estadística de las mismas, utilizando la misma clasificación por sectores que la utilizada inicialmente para las retrotrayectorias isobáricas en la sección 2.2.3. Dado que las trayectorias isentrópicas permiten obtener una descripción del movimiento de la masa de aire en la vertical, se añadió un segundo criterio en la clasificación que atendía a la altura de la retrotrayectoria, es decir, al nivel geopotencial del que procedía la masa del aire. La información proporcionada por la altura de la trayectoria es muy importante, ya que en el caso de trayectorias procedentes de regiones continentales, éstas tienen una mayor probabilidad de ser contaminadas si proceden de la capa de mezcla que si lo hacen de la

troposfera libre. Así, por ejemplo, no cabe esperar la misma composición de una masa de aire proveniente de la Península Ibérica que "viaja" a 1 km. de altura, que a 5 km., ya que en el primer caso la probabilidad de que la masa de aire contenga contaminación de la capa de mezcla es muy alta y en el segundo caso muy baja, siempre y cuando no hayan existido procesos convectivos importantes.

La clasificación por el criterio de altura es el siguiente:

1. Trayectorias "bajas" cuando la altura del origen y parte del trayecto de la misma se sitúa en niveles inferiores a 2 km. ($h < 2 \text{ km.}$).
2. Trayectorias "intermedias" cuando la altura del origen y parte del trayecto se sitúa entre 2 km. y 4 km. ($2 \text{ km.} < h < 4 \text{ km.}$).
3. Trayectorias "altas" cuando la altura del origen y parte del trayecto se sitúa en niveles superiores a 4 km. ($h > 4 \text{ km.}$).

La estadística de trayectorias isentrópicas de diez días se realizó con 5 años (1990-94) de trayectorias cada 12 horas (a las 00 y a las 12 TMG).

El aspecto de las retrotrayectorias isentrópicas diarias es el mostrado por las Fig. 2.17, 2.18, 2.19 y 2.20. La Fig. 2.17. muestra una trayectoria calificada de tipo "local", en la que se puede apreciar un corto recorrido en el área de las Islas Canarias y un corto recorrido vertical (entre 800 y 600 hPa).

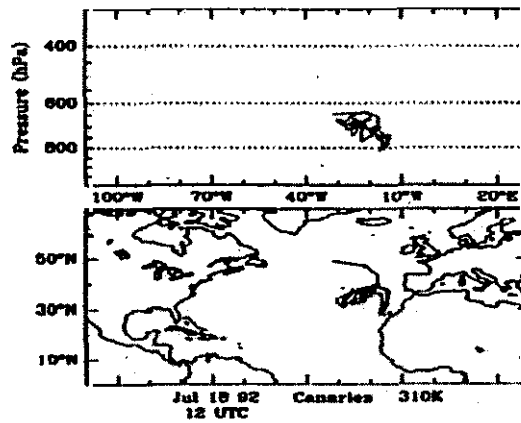


Fig. 2.17. Modelo de trayectoria tipo "local".

La Fig. 2.18. muestra una trayectoria típica de procedencia europea. Se puede apreciar que aunque el origen de la trayectoria se encuentre en medio del Atlántico Norte en latitudes medias, parte de su recorrido lo hace sobre Europa (España y Francia) y norte de África y a unos niveles relativamente bajos (alrededor de 800 hPa).

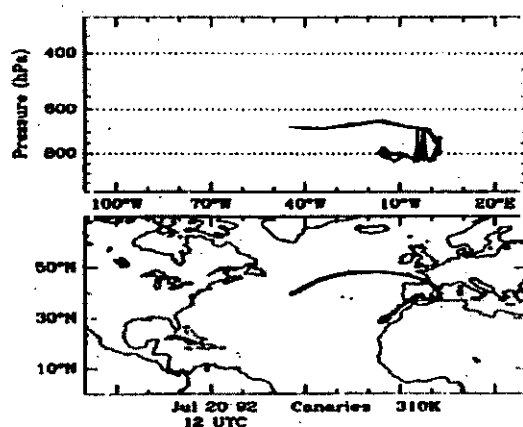


Fig. 2.18. Modelo de trayectoria tipo "Europa".

La Fig. 2.19. muestra una trayectoria tipo "Sahara Directo", en la que se observa el típico hundimiento que estas trayectorias suelen mostrar sobre el Sahara Occidental (a niveles inferiores al correspondiente a 900 hPa), posibilitando el transporte de polvo del desierto a las islas Canarias.

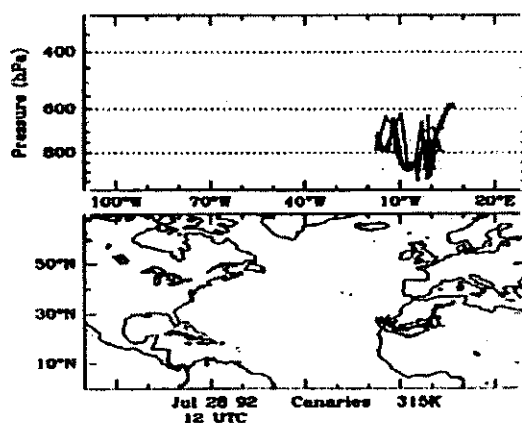


Fig. 2.19. Modelo de trayectoria tipo "Sahara".

La Fig. 2.20. muestra una trayectoria tipo "Atlántico Norte" que gira alrededor del anticiclón de las Azores y muestra la típica subsidencia sobre Canarias. Este tipo de trayectorias suele tener su origen en niveles altos (por encima de los 4 km).

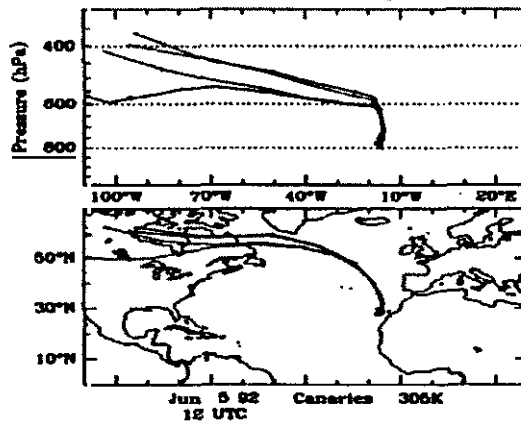


Fig. 2.20. Modelo de trayectoria tipo "Atlántico".

La Fig. 2.21. muestra la estadística de las trayectorias isentrópicas para el primer cuatrimestre. Cabe destacar el hecho de que en Enero la contribución de trayectorias del Sahara (directas más curvadas) es notable, con un 43% de frecuencia, tal y como *Font (1956)* adelantaba con su trabajo sobre el clima en Canarias. Efectivamente, después del verano, los meses de invierno son los que registran un mayor número de las denominadas "invasiones" de aire sahariano. Como se puede apreciar en la misma gráfica, la contribución sahariana va disminuyendo paulatinamente a lo largo de los meses hasta hacerse mínima en Abril. Por el contrario, la contribución de trayectorias del Atlántico (Atlántico Norte más Curvado) va aumentando conforme pasan los meses, llegando a registrar un 59% de trayectorias de estos sectores en Abril. La contribución de los sectores con origen oceánico va aumentando a partir de Enero hasta el mes de Abril, en que se registra un 76% de trayectorias oceánicas.

En la figura 2.22. se muestra la clasificación de trayectorias, por sectores, para los meses de Mayo, Junio, Julio y Agosto, respectivamente. En Mayo, la contribución de trayectorias del Atlántico (59%) y del Sahara (9%) es la misma que en Abril, aunque con un aumento notable de trayectorias procedentes del Atlántico Norte en detrimento de las del tipo "Atlántico Curvado". La contribución de trayectorias europeas es muy limitada, con un 17%. En Junio, la situación es muy similar a la de Mayo, aunque se observa un ligero aumento en las trayectorias procedentes del Sahara. En Julio y Agosto, de igual modo que se detectó en las trayectorias isobáricas, la situación cambia radicalmente, incrementándose enormemente la contribución de trayectorias saharianas (un 40% en Julio y un 49% en Agosto) en detrimento de las trayectorias del Atlántico (un 38% en Julio y un 27% en Agosto). Julio y Agosto son los meses del año en los que se registran las máximas frecuencias de los sectores saharianos, frecuentemente

acompañados de episodios de polvo en suspensión, tal y como adelantaba *Font (1956)*. El sector europeo muestra una frecuencia máxima en el mes de Junio con un 17%.

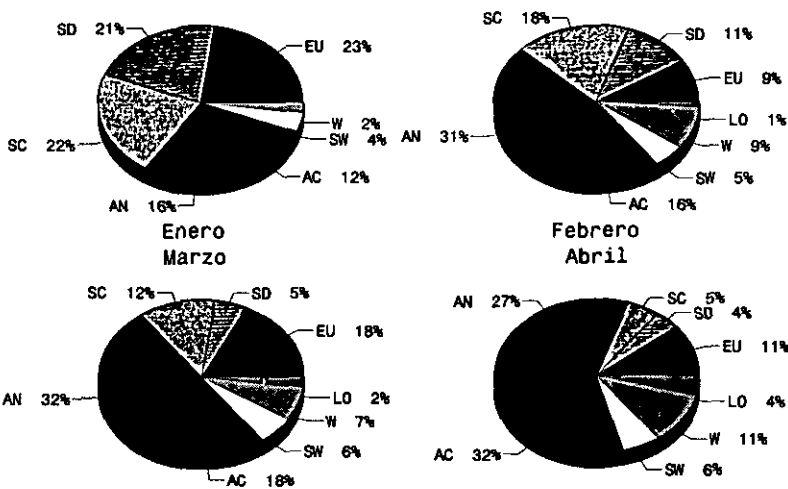


Fig. 2.21. Estadística de trayectorias isentrópicas (305-310 K) en Enero, Febrero, Marzo y Abril.

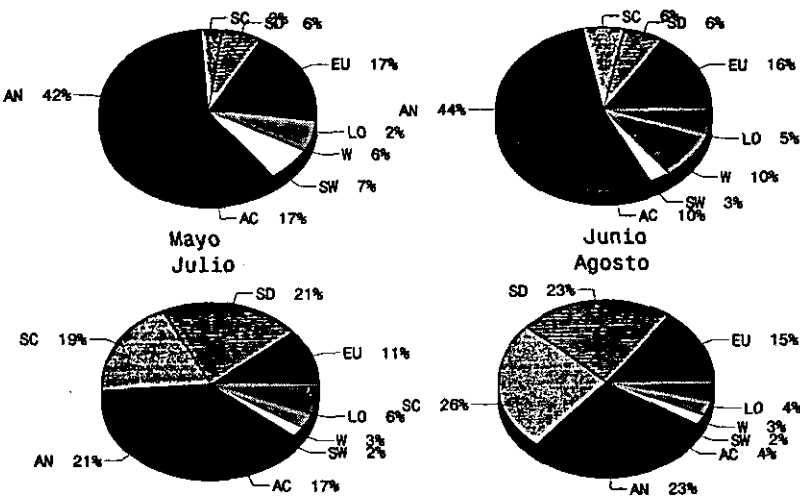


Fig. 2.22 Estadística de trayectorias isentrópicas (305-310 K) en Mayo, Junio, Julio y Agosto.

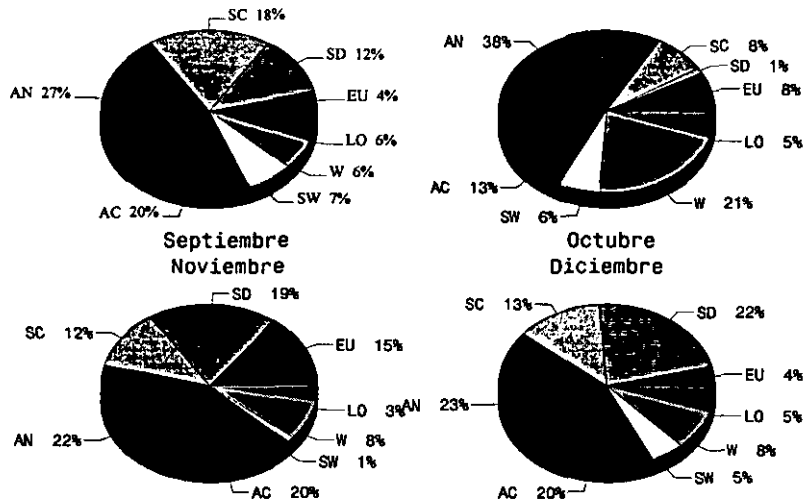


Fig. 2.23. Estadística de trayectorias isentrópicas (305-310 K) en Septiembre, Octubre, Noviembre y Diciembre.

En cuanto al cuarto cuadrimestre (Fig. 2.23), éste se inicia con un acusado descenso de la frecuencia de trayectorias del Sahara, aunque todavía es bastante importante (30%). Paralelamente, se produce un aumento de retrotrayectorias procedentes del Atlántico Norte y una contribución mínima del sector europeo (4%). En Octubre las intrusiones del Sahara se reducen drásticamente, registrándose tan solo un 9% de retrotrayectorias del sector sahariano. Cabe destacar en el mes de Octubre la importante contribución del sector oeste (puro) con un 21% de retrotrayectorias, indicando que en este mes tiene lugar un intenso flujo zonal. En los meses de Noviembre y Diciembre vuelve a aumentar la contribución de los sectores saharianos a costa de los sectores oceánicos, obteniéndose importantes porcentajes (31% y 35%, respectivamente), que irán incrementándose hasta llegar al mes de Enero. En cualquier caso, la contribución del Atlántico Norte sigue siendo la más importante con un 42% y un 43%, respectivamente.

La Fig. 2.24. muestra un resumen de la clasificación por sectores de la retrotrayectorias isentrópicas, agrupándolas por estaciones. Así pues, podemos observar como el sector Noroeste (Atlántico Norte) es el que predomina durante todo el año. Si tenemos en cuenta que la segunda contribución en importancia es la correspondiente al Atlántico curvado, que tiene el mismo origen geográfico que el anterior, podemos afirmar que la región situada sobre el Océano Atlántico en latitudes medias y altas, es la primera fuente de masas de aire que llegan a Izaña. Dentro de este sector, se observa que la primavera registra el máximo de retrotrayectorias oceánicas. Por otro lado, cabe destacar que las retrotrayectorias provenientes del Sahara

(directas o curvadas) muestran su máxima frecuencia en invierno y en verano, y una frecuencia mínima en primavera. En cuanto al sector europeo, muestra valores relativamente bajos durante todo el año, siendo máximos en primavera y verano y mínimos en otoño. Las retrotrayectorias "limpias" del oeste muestran su máxima frecuencia en Otoño, y en el resto del año su contribución es poco importante. En cuanto al sector SW, muestra una contribución muy pobre a lo largo de todo el año, y nos indica que Izaña no está prácticamente afectada por masas de aire provenientes de regiones ecuatoriales, por lo que cabe esperar que la composición atmosférica de la región subtropical y su distribución a lo largo del año, guarde escasa similitud con la ecuatorial. Por último, cabe destacar que las trayectorias cortas que se mueven en los alrededores de las islas Canarias, muestran una contribución muy poco importante, mostrando frecuencias mínimas en invierno y primavera, justo cuando la circulación atmosférica es más intensa. Las trayectorias de tipo local se suelen registrar en los días de transición de circulación atlántica a sahariana o viceversa.

Trayectorias Isentrópicas por Estaciones (90-94)

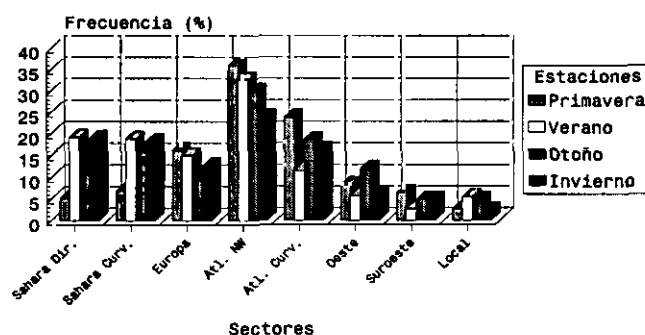


Fig. 2.24. Estadística de trayectorias isentrópicas (305-310 K) por estaciones (Período 1900-94).

2.2.4.2. Distribución anual de trayectorias isentrópicas atendiendo a su clasificación por sectores geográficos y por altura.

El otro criterio por el que se han clasificado las retrotrayectorias ha sido por la altura, tal y como se ha descrito anteriormente. La Fig. 2.25. muestra la distribución por meses de las trayectorias según este criterio. Muy pocos estudios sobre ozono troposférico han incluido un análisis (estadístico) de trayectorias teniendo en cuenta la altura, y la mayor parte de ellos solamente ha tenido en cuenta el sector geográfico de procedencia de la masa de aire. Esta circunstancia es debida principalmente, a que hasta ahora no había posibilidad de acceder a trayectorias isentrópicas tridimensionales, ya que éstas empezaron a producirse de forma rutinaria hace unos seis años. En relación al estudio del ozono troposférico, es clara la importancia de la

información vertical, pues existen dos fuentes básicas de ozono troposférico, una la estratosfera, la más importante, y la otra la capa de mezcla en la que puede existir tanto producción como destrucción de ozono mediante procesos fotoquímicos. Como podemos ver, para poder saber en cada momento cuál es la fuente que está teniendo más importancia, es necesario recurrir a información sobre el movimiento vertical de las masas de aire.

En la Fig. 2.25. se pueden observar tres "ondas anuales", cada una de ellas correspondientes a un tipo de masa de aire (atendiendo a su altura). Así pues, podemos ver que las trayectorias denominadas "bajas" (por debajo de 2 km.) y cuya frecuencia mensual viene dada por las barras blancas, muestra un máximo en verano (Julio y Agosto) y un mínimo en primavera (Abril), coincidiendo básicamente con la máxima y la mínima frecuencia, respectivamente, de retrotrayectorias saharianas. También se observa un mínimo relativo de trayectorias "bajas" en los meses de Octubre y Noviembre, coincidiendo con la época de intenso flujo zonal del W, al nivel de Izaña.

Distribución anual de trayectorias por altura
(90-94)

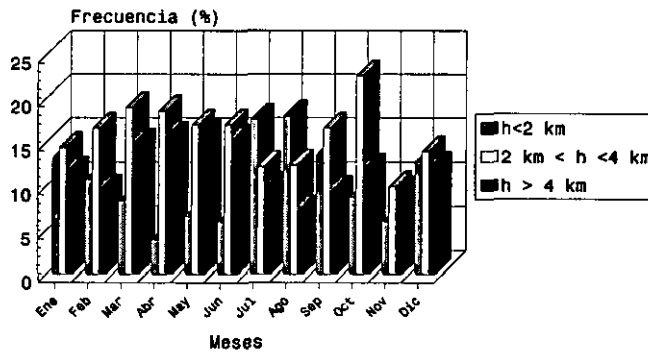


Fig. 2.25. Estadística mensual de trayectorias isentrópicas (305-310 K) para diferentes alturas.

Por el contrario, la onda asociada a las trayectorias "altas" (barras negras) muestran un máximo en primavera (Abril, Mayo y Junio), coincidiendo con las máxima frecuencia de retrotrayectorias oceánicas y un mínimo en verano, justo cuando se produce el máximo de trayectorias saharianas (Agosto). La onda de las trayectorias de tipo intermedio (barras grises), aunque muestra una variación anual, no presenta variaciones anuales tan grandes como las mostradas por las retrotrayectorias "altas" o "bajas". Las trayectorias "intermedias" muestran un máximo en otoño (Octubre), un máximo secundario en primavera, y un mínimo en verano. En cualquier caso, cabe destacar que las trayectorias "intermedias" proceden de niveles relativamente altos (entre 2 y 4 km.) y difícilmente proceden de la capa de

mezcla, por lo que se puede afirmar que la inmensa mayoría de la trayectorias que llegan a Izaña, excepto en verano, proceden de la troposfera libre.

Quizás uno de los resultados estadísticos más interesante que nos proporcionan las trayectorias, provenga del análisis combinado de los dos criterios de clasificación de las mismas: el sector y la altura. La Fig. 2.26. nos muestra la distribución anual (por estaciones) de trayectorias "bajas" de un determinado sector. Se puede ver claramente como la máxima frecuencia de trayectorias "bajas" se produce en los sectores saharianos (directo y curvado), y éstas se producen sobre todo en verano e invierno.

Distribucion estacional de trayectorias bajas ($h < 2$ km) (90-94)

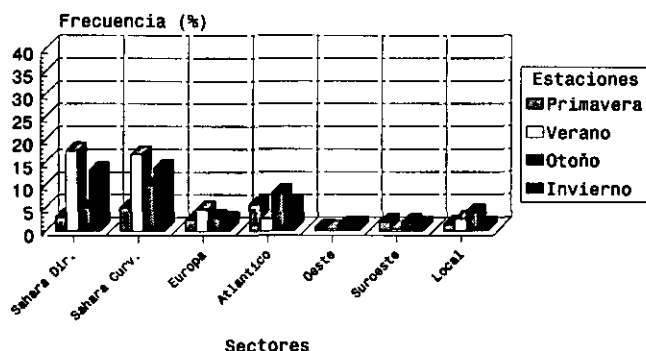


Fig. 2.26. Distribución por estaciones y sectores de trayectorias isentrópicas "bajas" (altura < 2 km).

Distribucion estacional de trayectorias medias ($2 \text{ km} < h < 4 \text{ km}$) (90-94)

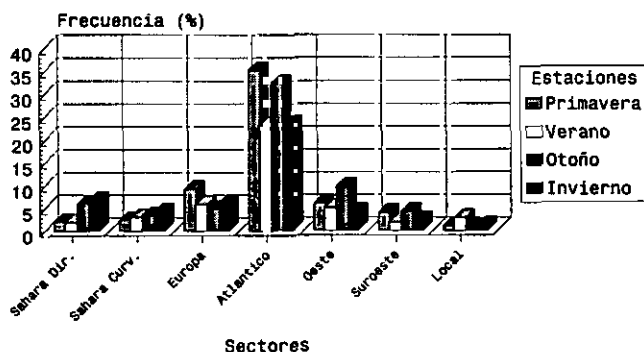


Fig. 2.27. Distribución por estaciones y sectores de trayectorias isentrópicas "intermedias" ($2 \text{ km} < \text{altura} < 4 \text{ km}$).

La Fig. 2.27. muestra los resultados correspondientes a trayectorias "intermedias", quedando patente la enorme preponderancia de las trayectorias procedentes del sector Atlántico Norte y la menor importancia de las trayectorias saharianas y europeas.

Distribución estacional de trayectorias altas ($h > 4$ km) (90-94)

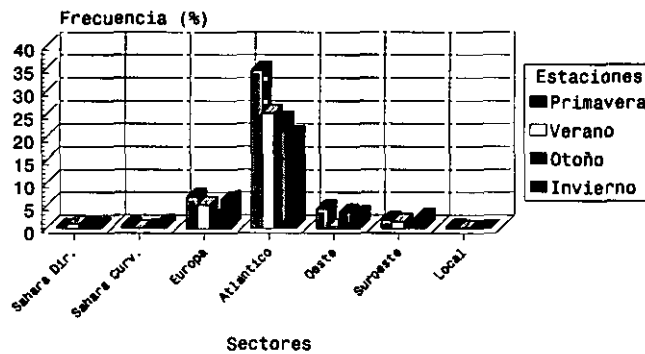


Fig. 2.28. Distribución por estaciones y sectores de trayectorias isentrópicas "altas" (altura > 4 km).

La Fig. 2.28. muestra los resultados de la clasificación combinada sector-altura correspondiente a trayectorias "altas". En este caso, también, se observa que las trayectorias del Atlántico Norte están asociadas a masas de aire que proceden de la troposfera media, y que el sector europeo tiene una importancia secundaria.

Como resumen de todos los resultados mostrados anteriormente, se puede decir lo siguiente:

1. Las trayectorias procedentes del Atlántico Norte predominan durante todo el año, sobre todo en primavera y la primera parte del verano, y son generalmente "altas", por lo que en estas circunstancias las masas de aire llegan a Izaña bajo el efecto de un flujo meridional hacia el sur con subsidencia, tal y como se muestra en la Fig. 2.20.

2. Las masas de aire del sector sahariano (curvadas o directas) proceden del E o del SE de niveles más bajos que el correspondiente a la altura de la estación (Fig. 2.19), y en la mayoría de las ocasiones transportan el polvo levantado por bajas térmicas locales de niveles bajos (*Prospero y Carlson, 1981*) situadas sobre el Sahara Occidental, por lo que la composición química de estas masas de aire corresponden a la de una capa de mezcla limpia (no contaminada antrópicamente) característica de zonas desérticas.

3. Las masas de aire procedentes de Europa no muestran predilección alguna por un nivel de altura determinado y su contribución a lo largo de todo el año es limitada. Cabe destacar que en la mayoría de los casos, estas

trayectorias llegan a Izaña pasando previamente sobre el continente Africano y en ocasiones sobre el Sahara (Fig. 2.18.), por lo que pueden mostrar una mezcla de características propias de las masas de aire europeas y saharianas.

4. Las masas de aire de tipo local, generalmente se producen en los días de transición de trayectorias saharianas a oceánicas y viceversa, y están asociadas a pantanos barométricos en 700 hPa. En muchas ocasiones, estas trayectorias están cargadas de cierta cantidad de polvo atmosférico, pero sin llegar a las concentraciones medidas bajo condiciones saharianas.

5. Respecto a la relación de los diferentes tipos de trayectorias con la concentración de los diferentes componentes atmosféricos, hay que tener en cuenta la variación anual y latitudinal del componente en cuestión, en este caso el ozono. Así por ejemplo, en verano se produce un notable incremento de ozono troposférico al movernos hacia latitudes más "altas", por lo que una masa de aire oceánica procedente del NW generalmente contendrá una concentración de ozono superior a otra que provenga del W (flujo zonal), independientemente de los diferentes procesos que puedan tener lugar en las regiones atmosféricas por las que pase la trayectoria, como pueden ser intrusiones estratosféricas o fenómenos convectivos que transporten a la troposfera libre, aire procedente de la capa de mezcla.

2.3 La vorticidad potencial: la herramienta eficaz.

En el análisis de las medidas de ozono, y para tratar de conocer su posible origen, además de las trayectorias isentrópicas, es necesaria información dinámica adicional que nos permita saber, por ejemplo, si ha tenido lugar o no una intrusión estratosférica que haya podido inyectar ozono en la troposfera. Esta información se obtiene del análisis de la vorticidad potencial en determinados niveles isentrópicos, como son los de 325 y 330 K.

El proceso denominado como "desdoblamiento de tropopausa" fue propuesto por *Reed y Danielsen (1959)*, y comprobado posteriormente de forma experimental por *Danielsen (1964 y 1968)* mediante vuelos realizados a través de dichos desdoblamientos. Los aviones iban equipados de tal modo que pudieron medir aerosoles radiactivos y productos derivados de las pruebas nucleares realizadas en los años sesenta, que son característicos de la baja estratosfera.

Los resultados no dejaban lugar a dudas: el ozono de la baja estratosfera era transportado a la troposfera a través de los procesos de desdoblamiento de tropopausa, ya que en estos pliegues se producían intrusiones de aire. En los años setenta, y una vez que fueron desarrollados los analizadores de ozono de respuesta rápida a bordo de aviones, estos hechos fueron confirmados definitivamente. Otro hecho que fue confirmado por las medidas realizadas a bordo de los aviones fue que el aire estratosférico podía ser identificado en la troposfera por sus valores altos de vorticidad potencial.

La vorticidad potencial introducida por *Ertel (1942)* se conserva en ausencia de calentamientos diabáticos y fuerzas de fricción. La vorticidad

potencial (VP) de Ertel se puede escribir en el sistema de coordenadas isentrópicas $\{x, y, \theta, t\}$ como:

$$P_{\theta} = \frac{g\theta}{\alpha} \eta_{\theta} \sigma \quad (2.1)$$

donde:

1) $\eta_{\theta} = \xi_{\theta} + f$ es la vorticidad vertical absoluta en este sistema, que es una medida de la estabilidad inercial.

2) α es el volumen específico de aire.

3) $\sigma = (-\alpha \theta^{-1}) \partial\theta/\partial p$ es la estabilidad estática seca, que es el término usado convencionalmente para distinguir la estratosfera de la troposfera.

Por lo tanto, P_{θ} es una combinación de vorticidad absoluta y estabilidad estática. La estabilidad estática se aplica a una masa de aire que se desplaza verticalmente. Cuando el aire que la rodea es estable, será forzada a volver a su posición inicial y cuando es inestable, será acelerada en un proceso de mezcla vertical. De una forma similar, la estabilidad inercial se aplica a una masa de aire desplazada horizontalmente sobre una superficie isentrópica. Cuando el aire que la rodea es inercialmente inestable, el proceso de mezcla horizontal es el resultado más probable ante un desplazamiento infinitesimal de la masa de aire.

Si se incluyen efectos diabáticos y de fricción, entonces se producen cambios en la VP:

$$\dot{P}_{\theta} = \alpha \nabla_{\theta}^{3D} [\bar{\eta}_{\theta} \dot{\theta} + \bar{F} X \bar{k}] \quad (2.2)$$

donde:

$$\bar{\eta}_{\theta} = 2\bar{\Omega} + \nabla_{\theta}^{3D} X \bar{U}; \text{ siendo } \bar{U} = [u, v, \dot{\theta}]$$

Si consideramos que los efectos de la fricción y los procesos diabáticos son de escasa importancia, se puede ver de la ecuación 2.2 que P_{θ} debe ser considerada como independiente del tiempo. Un análisis de escala de la misma ecuación, asumiendo que el calentamiento diabático vertical es mucho más grande que los gradientes horizontales, nos lleva a la ecuación:

$$\dot{P}_{\theta} = -g(f + \xi_{\theta}) \frac{\partial\theta}{\partial p} \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) muestra un mecanismo de generación de VP a través de efectos diabáticos, teniendo en cuenta las distribuciones verticales de liberación de calor latente así como el flujo de calor por turbulencia cerca de la

tropopausa (Keyser y Pecnick, 1985; Keyser y Shapiro, 1986). La integración de la ecuación (2.1) a lo largo de un volumen de control nos da:

$$\frac{\partial \langle P_\theta \rangle}{\partial t} = \int_{S_0} \int [\bar{\eta}_\theta \dot{\theta} + \bar{F}_R \cdot \bar{k}] \bar{n} dS \quad (2.4)$$

La integral anterior está extendida a la superficie que encierra el volumen de control, siendo el significado de $\langle P_\theta \rangle$ el de la VP promediada sobre la masa de ese volumen. Esta ecuación nos muestra también que si la componente tangencial de la fricción y el calentamiento diabático son lo suficientemente pequeños como para ser despreciados, entonces la VP dentro del volumen se conserva dentro del volumen de control, de tal manera que los posibles efectos diabáticos en el interior de este volumen reajustan la VP de forma que el promedio global se promedie. Esto es lo que sucede en los procesos de intercambio estratosfera-troposfera.

Los análisis de VP en superficies isentrópicas, en este trabajo, se realizan mediante interpolación óptima del modelo LAM-INM con condiciones de contorno del modelo europeo ECMWF (García-Méndez, 1991). El análisis se realiza sobre 10 niveles estándar de presión con una resolución horizontal de 0.91° . La interpolación isentrópica se lleva a cabo asumiendo que la función de Exner ($\Pi(p) = C_p T/\theta$), tiene una dependencia lineal con la presión, siendo la presión, el viento y la razón de mezcla interpolados de este modo. El geopotencial (ϕ) y la función de corriente isentrópica, ($\Psi_\theta = \phi + C_p T/\theta$), son interpolados por consistencia hidrostática (García-Méndez, comunicación personal). La estabilidad estática es determinada mediante diferencias finitas verticales centradas con un intervalo de $\pm \Delta\theta = 5$ K en cada nivel isentrópico.

A la tropopausa se le suele asignar un valor de $VP = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y corresponde justamente con un fuerte gradiente en VP (Danielsen y Hipskind, 1980) con valores muy altos de VP en la estratosfera, hecho éste, que nos permite distinguir fácilmente masas estratosféricas de troposféricas.

En el capítulo 6 se muestran algunos análisis de vorticidad potencial realizados para algunos episodios en los que se sospechaba que podrían tener lugar procesos de intercambio estratosfera-troposfera. El análisis de campos de vorticidad potencial para estudiar en detalle procesos de intercambio estratosfera-troposfera ha sido utilizado ya por algunos autores, dándose la circunstancia que la mayor parte de ellos han tenido o tienen una relación muy estrecha con el estudio del ozono (Danielsen, 1968; Danielsen y Hipskind, 1980; Hoskins et al., 1985; Vaughan, 1988; Vaughan y Price, 1989; Cuevas et al., 1995c).

Capítulo 3

Análisis de diferentes componentes atmosféricos como apoyo a la interpretación de las medidas de ozono.

"Si esperas hasta que el viento y el tiempo sean los adecuados, nunca sembrarás ni cosecharás nada".

(Eclesiastés 11,4)

El programa actual de medidas de la estación VAM de Izaña es muy amplio, y esta circunstancia facilita la investigación del ozono que se desarrolla en la misma. Es bien sabido que existen multitud de componentes atmosféricos que guardan una relación directa o indirecta con el ozono, proporcionando información adicional sobre el posible origen del mismo, sobre los mecanismos de su transporte y sobre su distribución espacial y temporal. Por todo ello, es necesario conocer previamente, el posible origen y la distribución temporal de aquellos componentes químicos que guardan relación con el ozono.

3.1. El dióxido de carbono y el metano: ¿Trazadores de contaminación por transporte de largo recorrido?

Independientemente de la importancia que tienen el dióxido de carbono y el metano como gases de efecto invernadero y del importante papel que puedan estar jugando en el posible calentamiento de la atmósfera terrestre, en este trabajo son utilizados, exclusivamente, como ayuda para poder entender mejor la distribución espacial y temporal del ozono troposférico. Las series de diez años muestran de una manera muy clara e impactante incrementos significativos (un 0.5% anual para el dióxido de carbono y alrededor de un 0.9% anual para el metano) para ambos componentes. Sin embargo, para los fines de este trabajo nos interesa exclusivamente la distribución anual, latitudinal y vertical en relación a la localización geográfica de Izaña.

El dióxido de carbono (CO_2) es medido mediante un analizador de infrarrojos no dispersivo Siemens Ultramat-3, previo enfriamiento a -65°C de la muestra para eliminar el vapor de agua, utilizando tres "gases de trabajo" con el fin de realizar una calibración cada 2.5 horas. Estos gases de trabajo, con una concentración de dióxido de carbono conocida, son calibrados periódicamente respecto a los estándares primarios de la estación que a su vez son calibrados cada 6 meses frente a los estándares mundiales. Cada 10 minutos se obtiene un valor de CO_2 (en ppmv) junto con su desviación

estándar. Una descripción completa del sistema de medida, así como diferentes resultados obtenidos, se pueden encontrar en *Navascués y Rus (1991)*, *Cuevas et al. (1991)*, *Abia et al. (1994)*, *Abia y Levin (1995)* y en *Abia et al. (1995)*.

El metano (CH_4) es medido mediante la técnica de cromatografía de gases con un cromatógrafo DANI de columna FID ("Flame-Ionization Detector"). La muestra es pre-enfriada a -30°C con el fin de eliminar el vapor de agua, y se realiza una calibración cada 30 minutos frente a un "gas de trabajo" de concentración de CH_4 conocida, que a su vez es calibrado de forma periódica (cada 15 días aproximadamente) frente a gases primarios de la estación, de tal modo que al final de todo el proceso se obtiene un valor calibrado de CH_4 cada 30 minutos.

El CO_2 y el CH_4 son utilizados en numerosas ocasiones como trazadores de masas de aire contaminadas antrópicamente, debido a que el crecimiento en las concentraciones que ambos componentes están experimentando en la actualidad son causados por actividades industriales y agrícolas y a que las principales fuentes de estos componentes se encuentran situadas en los continentes. Sin embargo, su utilización para la determinación de masas de aire contaminadas es errónea cuando se aplica a lugares remotos que se no se encuentran influenciados por focos importantes de contaminación, como sucede en el caso de Izaña, ya que ambos componentes tienen una vida media muy larga (en torno a los 40 años para el CO_2 y 12 años para el CH_4) por lo que se encuentran muy bien mezclados en la atmósfera.

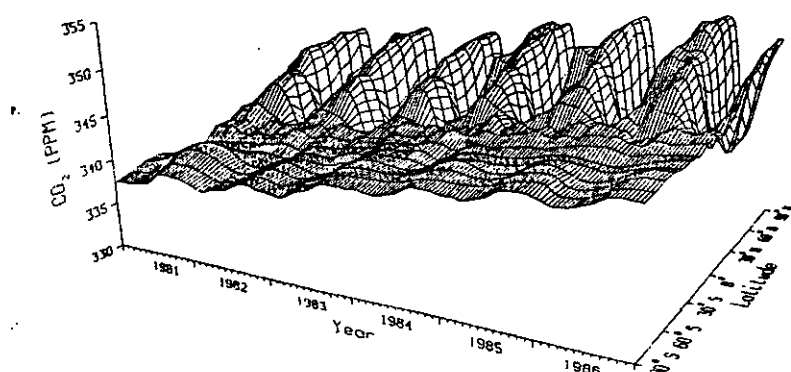


Fig. 3.1. Distribución estacional y latitudinal del dióxido de carbono.

Si nos fijamos en la Fig. 3.1., que muestra la variación estacional y latitudinal del CO_2 , podemos observar como el dióxido de carbono muestra una variación estacional clara, con un máximo en los meses de primavera (entre Abril y Mayo para Izaña, variando ligeramente según la latitud) y un

mínimo en los meses de otoño (Septiembre-Octubre para Izaña). A lo largo del año aparece un gradiente latitudinal con valores más altos de CO_2 en latitudes más altas, excepto en verano, en el que, y en relación a la posición de Izaña, encontramos concentraciones menores de CO_2 en latitudes superiores.

En la Fig. 3.2. (Steele et al.1987) se muestra la distribución anual y latitudinal del CH_4 , encontrando que a lo largo de todo el año existe un fuerte gradiente latitudinal de este componente, con valores más altos en latitudes superiores.

Por otro lado, y debido a la ya mencionada larga vida de estos componentes, y a los procesos de mezcla vertical, la distribución vertical de los mismos es prácticamente constante hasta la tropopausa donde comienzan a disminuir lentamente al principio y exponencialmente en el resto de la estratosfera. Resultados experimentales que muestran la distribución vertical de estos componentes pueden encontrarse en Schmitt (1976), Nakazawa et al. (1989) y en Ehhalt et al. (1992).

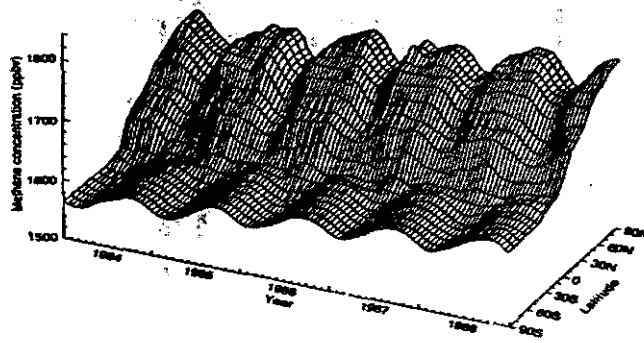


Fig. 3.2. Distribución estacional y latitudinal del metano.

Teniendo en cuenta cómo son las distribuciones horizontales y verticales de estos componentes, hay que ser muy cuidadoso al interpretar resultados como el que muestra la Fig. 3.3., donde se observa una correlación positiva, bastante buena, entre el ozono superficial y el CH_4 (incluso de día en día), medidos en la estación de Izaña en verano (esta buena correlación se repite cada verano). Análogamente, se observa como existe una buena correlación negativa entre el ozono y el CO_2 en esta misma época del año. Estos resultados han sido utilizados por algunos autores como testigos de fenómenos de transporte de largo recorrido (Schmitt et al.,1988;1993) en relación a los altos valores de ozono superficial medidos en verano en Izaña. Sin embargo, y si tenemos en cuenta los resultados de la dinámica atmosférica en la región subtropical (capítulo 2), que muestran un porcentaje muy alto de masas de aire procedentes de latitudes superiores a 40° - 45° N, las correlaciones positivas pico a pico entre el O_3 y el CH_4 y las negativas entre el O_3 y el CO_2 tan solo nos indican que existe un transporte meridional, y no

aporta información alguna adicional sobre si dicho transporte consiste en masas de aire características de la capa de mezcla continental o no. Por lo tanto, la utilización de estos gases de efecto invernadero como testigos de contaminación de largo recorrido puede conducirnos a conclusiones erróneas como será demostrado en el capítulo 6, dedicado a procesos de transporte.

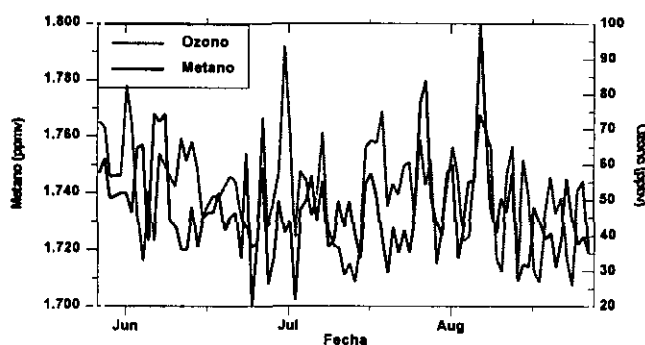


Fig. 3.3. Variación del CH_4 con el ozono. Verano de 1991.

Si bien el CO_2 y el CH_4 han sido mencionados hasta ahora precisamente para desaconsejar su utilización en la interpretación de posible contaminación por transporte de largo recorrido, son en cambio (sobre todo el CO_2) muy útiles para caracterizar la dinámica atmosférica local y su relación con las variaciones de corto periodo del ozono superficial, tal y como se pondrá de relieve en el capítulo 4, permitiendo conocer el régimen de brisas que afectan a la estación, en general, y a las medidas de ozono superficial, en particular. Los valores semihorarios o de 10 minutos de CO_2 , junto a sus correspondientes desviaciones estándar asociadas, son muy útiles y para delimitar los periodos de tiempo considerados como de condiciones "de fondo" ("background"). Las concentraciones de CO_2 presenta un perfil diario característico con un "valle" que se inicia sobre las 08 horas TMG y finaliza sobre las 20 horas TMG, y que alcanza el mínimo en el mediodía solar. Esto es debido a que, por la mañana, las brisas de montaña ascendentes (tal y como hemos visto en el análisis de viento del capítulo 2), transportan aire de niveles más bajos, empobrecido en CO_2 , ya que éste es parcialmente absorbido por el extenso cinturón de vegetación (las plantas absorben CO_2 durante el día y lo emiten durante la noche) que se encuentra bajo el nivel de la estación y sobre el tope de la inversión de temperatura, provocando, además, una variabilidad mucho mayor en las medidas de CO_2 , haciendo incrementar notablemente su desviación estándar asociada. Este efecto de "contaminación negativa" del CO_2 permite caracterizar de una manera asombrosamente eficaz el periodo de actuación de las brisas de montaña y su intensidad, determinando de este modo el periodo en el que se está midiendo bajo condiciones "de fondo".

En relación a la dinámica de escala sinóptica, el CO_2 y el CH_4 también proporcionan una información muy valiosa, por cuanto que adoptan unas concentraciones y unos perfiles medios característicos para cada "situación" meteorológica.

Por otro lado, en la estación también se miden isótopos ^{13}C y ^{14}C en CO_2 y en CH_4 , con el fin de poder llegar a cuantificar la contribución antrópica y natural en las concentraciones de estos componentes.

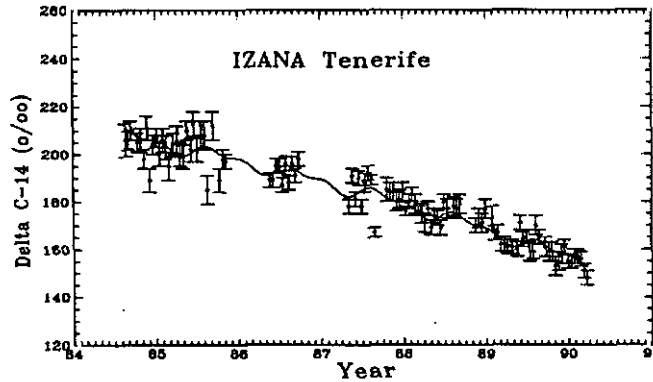


Fig. 3.4. Serie del ^{14}C en dióxido de carbono en la Estación VAM de Izaña.

Las muestras de isótopos de carbono en la estación de Izaña son tomadas de forma continua, y están integradas en intervalos de tiempo de 3 días y 14 días para el ^{13}C y el ^{14}C respectivamente, y posteriormente son analizadas en la Universidad de Heidelberg. Las técnicas de muestreo y análisis están detalladas en *Levin et al. (1980)*.

El isótopo ^{13}C en CO_2 se utiliza para conocer las transferencias de CO_2 entre la biosfera y la atmósfera. En este trabajo nos centraremos exclusivamente en los resultados de las medidas del isótopo ^{14}C . El isótopo ^{14}C es producido de forma natural en la atmósfera por la interacción de los neutrones, producidos por los rayos cósmicos, con el nitrógeno, permaneciendo temporalmente en la atmósfera, la biosfera y en la capa de mezcla del océano, antes de ser transferido a capas más profundas del océano, donde decae radiactivamente con una vida media de 5730 años. En 1954, comenzaron una serie de pruebas nucleares que culminaron a principios de los años sesenta, causando importantes aportaciones de este radioisótopo en la atmósfera en muy poco tiempo, incrementando así, su concentración drásticamente. Una fracción muy importante de esta cantidad extra fue inyectada directamente en la estratosfera. Como se puede ver en la Fig. 3.4., en la que se muestra la serie de ^{14}C medido en Izaña (en tantos por mil), existe una variación estacional superpuesta a una tendencia negativa que se empezó a registrar a nivel mundial a partir de 1963, justo cuando se aceptó una moratoria nuclear. Las variaciones estacionales se atribuyen a la variación estacional de intercambio de aire a través de la tropopausa. Como se puede apreciar en la Fig. 3.4., el máximo se suele producir en la parte central del año (el final de la primavera y el principio de verano), intuyendo que es en esta época cuando cabe esperar mayor intercambio estratosfera-troposfera. Veremos en el capítulo 6, que estos resultados proporcionarán una

información adicional muy importante a la hora de interpretar la dinámica atmosférica y la distribución del ozono, apoyando los resultados obtenidos del análisis de otros componentes atmosféricos y parámetros meteorológicos

3.2 Los trazadores radiactivos: El ^7Be , trazador de masas de aire estratosféricas. El ^{210}Pb , testigo de masas de aire de origen continental.

La principal razón de medir ^{210}Pb y ^7Be en el aire y en las muestras de precipitación, es la de intentar entender la circulación atmosférica y los procesos de transporte. El interés por sí mismos, es mínimo, ya que la masa total de estos radionúcleos en toda la atmósfera es menor a 1 Kg. (*Graustein y Turekian, 1989*).

Tanto el ^{210}Pb como el ^7Be son producidos en la atmósfera como simples átomos mediante procesos nucleares. El ^7Be es producido por la acción de los rayos cósmicos (90% de protones y 10% de partículas alfa) que fragmentan los núcleos de los átomos de nitrógeno, oxígeno o argón en la atmósfera. El ^{210}Pb , de tiempo medio de vida de 22 años, se produce por decaimiento radiactivo del ^{222}Rn , de tiempo medio de vida de 3.8 días.

Ni el ^7Be ni el ^{210}Pb son estables como gases monoatómicos, por lo tanto se unen rápidamente a las primeras partículas sólidas o líquidas que encuentran a su paso. La mayoría de estas partículas poseen un diámetro entre 0.1 y 1.0 micras, y este tamaño tiene un efecto importante sobre su comportamiento, ya que son lo suficientemente pequeñas como para no caer rápidamente bajo la influencia de la gravedad y son demasiado grandes como para entrar en el efecto de difusión debido al movimiento Browniano. Por todo ello, estas partículas son eliminadas muy lentamente, permaneciendo en altura durante semanas, pudiendo ser transportadas por el viento a miles de kilómetros de distancia. Por otro lado, los radiotrazadores representan cantidades tan pequeñas, que no afectan a las propiedades físicas ni químicas de las partículas que las transportan.

Los lugares donde se originan estos radiotrazadores son completamente diferentes. El ^{222}Rn , padre del ^{210}Pb , se produce en la cadena de decaimiento del ^{238}U . Casi todo el ^{222}Rn atmosférico se origina en el suelo y solamente un 0.1% proviene de los océanos (*Graustein y Turekian, 1989*). Por lo tanto, la mayor parte del ^{210}Pb proviene de la superficie de los continentes, por lo que el ^{210}Pb es un magnífico trazador de masas de aire que viajan cerca del suelo y proceden de zonas continentales, es decir de la capa de mezcla continental (*Moore et al., 1973*).

Por el contrario, la producción de ^7Be es muy baja en las proximidades de la superficie terrestre, y aumenta con la altura, con un máximo de producción a los 15 km. de altitud (*Bhandari et al., 1970*), ya que los rayos cósmicos son fuertemente atenuados por la atmósfera. De este modo, dos tercios de la cantidad total de ^7Be es producido en la estratosfera, y el resto,

en la parte superior de la troposfera, decreciendo en esta región de forma aproximadamente exponencial con la altura, tal y como se muestra en la Fig. 3.5.. Además, los rayos cósmicos tienden a ser guiados hacia los polos por el campo magnético de la Tierra, por lo que la producción de ^7Be se incrementa con la latitud.

La vida media del ^7Be es de 53.3 días, y su tiempo de permanencia medio en la estratosfera es de 14 meses (6 veces la vida media) por lo que se establece un equilibrio estable entre la producción de ^7Be y su eliminación por decaimiento radiactivo y por eliminación atmosférica (Dutkiewicz y Husain, 1985). Por tanto, las concentraciones de ^7Be permanecen constantes de año en año, y las únicas variaciones que podrían esperarse, siempre menores a un 10%, están moduladas por los pequeños cambios que pueden experimentarse en las emisiones de los rayos cósmicos. Sin embargo, en la tropopausa decrece rápidamente la producción de ^7Be con la altura, y tiene lugar una rápida mezcla, con lo que el tiempo de residencia media en la troposfera es de unos 30 días, observándose concentraciones 100 veces menores que en la estratosfera (Dutkiewicz y Husain, 1979). Los efectos combinados de producción alta de ^7Be en la estratosfera y la relativamente rápida eliminación de los aerosoles a los que se asocia el ^7Be , en la troposfera, producen que se obtengan valores estratosféricos de ^7Be que son un orden de magnitud superiores a los registrados justo bajo la tropopausa (Rama, 1963; Bhandari et al., 1966).

El ^7Be además de ser producido de forma natural, permanece inalterable por las explosiones nucleares, lo que le convierte en un magnífico trazador de masas de aire estratosféricas en la troposfera (Ludwick et al., 1976; Husain et al., 1977).

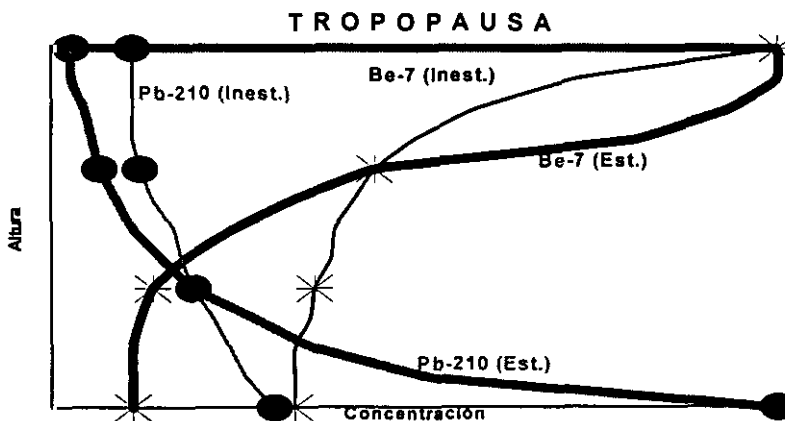


Fig. 3.5. Esquema de la distribución vertical del ^7Be y del ^{210}Pb , bajo condiciones de estabilidad y de mezcla vertical.

En la Fig. 3.5., se muestra una idealización de la distribución vertical en la troposfera de los radioisótopos ^7Be y ^{210}Pb . Este modelo conceptual ha sido diseñado tras un análisis de los diferentes resultados obtenidos de las medidas de radiotrazadores realizados en la troposfera, y expuestos por los siguientes autores: Dutkiewicz y Husain (1979), Vizee y Singh (1980), Dutkiewicz y Husain (1985), Brost et al. (1991) y Dibb et al. (1992).

El ^7Be , en condiciones de estabilidad atmosférica, muestra valores muy bajos cerca del suelo, y aumenta rápidamente a partir de la troposfera media. En condiciones de mezcla vertical por fuerte subsidencia, acompañada por una intrusión estratosférica, los valores de ^7Be aumentan rápidamente, incluso en niveles muy bajos cercanos al suelo, y la troposfera prácticamente es homogénea salvo en su parte superior donde la concentración de ^7Be aumenta de nuevo rápidamente. En cuanto al ^{210}Pb , los valores son máximos junto al suelo, y disminuyen exponencialmente hasta la tropopausa, donde muestran valores inapreciables. Sin embargo, en condiciones de mezcla vertical producidas por fuertes convecciones, el perfil vertical es considerablemente más homogéneo, repartiéndose el contenido de ^{210}Pb por toda la troposfera, pudiendo incluso encontrar valores moderados ó bajos de ^{210}Pb en niveles altos de la misma.

De todo lo expuesto anteriormente, se puede deducir que estos dos componentes radiactivos son los mejores trazadores, de las dos principales fuentes de ozono en la atmósfera: la estratosfera y los continentes (con los procesos fotoquímicos que se pueden producir en la capa de mezcla), respectivamente. Por tanto, estos radiotrazadores serán, sin lugar a dudas, los que aporten la información más valiosa para poder interpretar los procesos dinámicos que afectan a las concentraciones de ozono y que son expuestos en el capítulo 6.

En el marco del proyecto de investigación con AEROCE (Atmospheric/Ocean Chemistry Experiment), en la estación de Izaña, se recogen diariamente muestras para la determinación de ^{210}Pb y ^7Be , que son obtenidas mediante filtros de fibra de vidrio GELMAN E/A, que son expuestas en el exterior, y por los que se hace circular aire ambiente aspirado por una bomba de alto volumen ($1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) durante el periodo nocturno (20:00 a 08:00 horas TMG), justo cuando se establece el régimen de brisas catabático, con el fin de muestrear aire representativo de la troposfera libre. Posteriormente, estos filtros, convenientemente guardados en bolsas herméticamente cerradas de polietileno, son enviados a la Universidad de Yale donde son analizados mediante la técnica de espectrometría gamma no destructiva, con un contador gamma con horno de germanio de alta pureza, siguiendo la técnica descrita por Turekian et al. (1989). De este modo, y desde 1989, se obtienen valores diarios de ^7Be y ^{210}Pb .

Como se puede observar en la Fig. 3.6., la concentración de ^7Be medida en Izaña muestra una clara componente estacional con un máximo relativamente ancho que abarca desde el mes de Abril hasta Septiembre. Por otro lado, cabe destacar la gran variabilidad que puede registrarse día a día, debido a los cambios en las situaciones sinópticas. Los valores de ^7Be están

fuertemente influenciados por la altura de la trayectoria de la masa de aire que llega a Izaña, ya que tal y como se comentó anteriormente, la concentración de ^7Be aumenta exponencialmente con la altura.

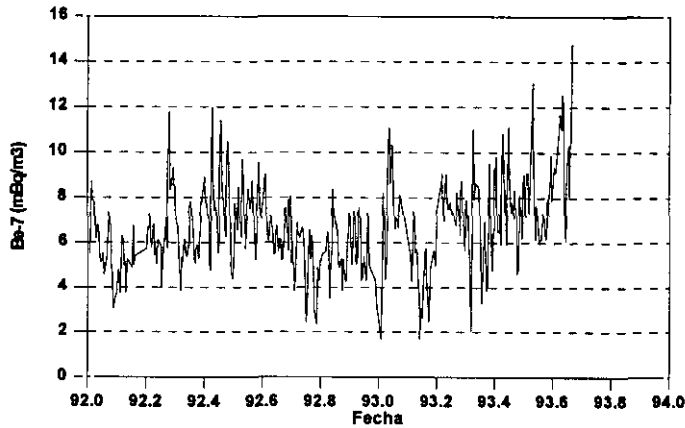


Fig. 3.6. Variación anual del ^7Be (m Bq m^{-3}) en Izaña.

En la Fig. 3.7., se muestra el perfil anual de ^7Be con valores mensuales medios, correspondientes al periodo 1990-93.

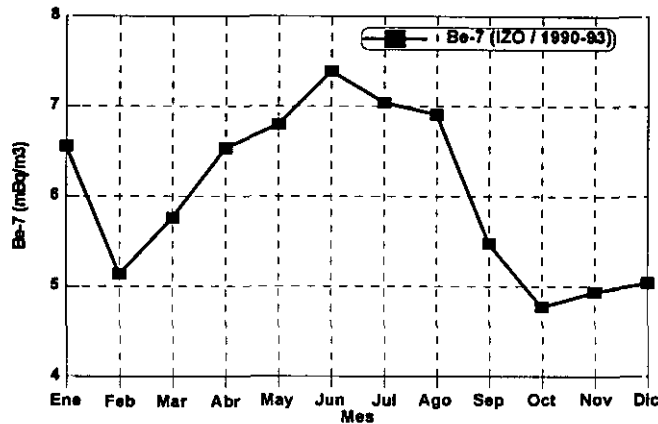


Fig. 3.7. Valores mensuales medios de ^7Be en Izaña, correspondientes al periodo 1990-93.

Se observa como los valores más altos se registran en Junio con un valor medio de 7.4 m Bq m^{-3} *. Son también bastante altos, como valor promedio mensual, los valores registrados en Mayo, Julio y Agosto,

* ($1 \text{ m Bq} = 27 \text{ Ci} = 27 \cdot 10^{-14} \text{ Ci}$, donde Ci=Curie, unidad internacional de velocidad de decaimiento radiactivo = $3.7 \cdot 10^{10}$ desintegraciones por segundo).

observándose valores sensiblemente menores el resto del año. Hay que destacar el hecho de que en los meses de verano son frecuentes los valores superiores a 9 m Bq m^{-3} , que son valores típicos de intrusiones estratosféricas. Se registran dos mínimos, en Febrero y en Octubre, con 4.8 m Bq m^{-3} .

Los valores altos de ^7Be no se registran en los mismos meses en los que se registra un máximo en la frecuencia de trayectorias isentrópicas "altas" (ver capítulo 2), tal y como cabría esperar, por lo que no son debidos a una mayor frecuencia de masas de aire provenientes de la troposfera media o alta, donde las concentraciones de ^7Be son más altas, sino que debe existir un mecanismo muy potente que explique este máximo en la parte central del año, que no es otro que los procesos de intrusión estratosférica, que son ampliamente explicados en el capítulo 6.

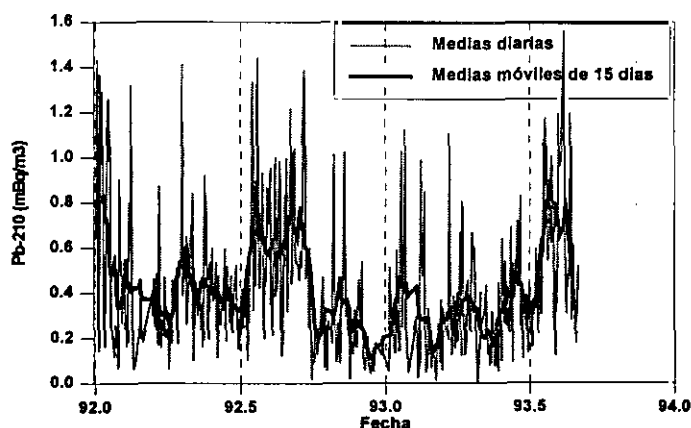


Fig. 3.8. Variación anual de ^{210}Pb (m Bq m^{-3}) en Izaña.

La Fig. 3.8. muestra la variación anual de ^{210}Pb (m Bq m^{-3}) en Izaña. Como se puede apreciar, los valores más altos, que pueden llegar a ser superiores a 1 m Bq m^{-3} , se registran principalmente desde mediados de Julio hasta finales de Septiembre, justo cuando se registran, tal y como se mostró en el capítulo 2, la máxima frecuencia de trayectorias isentrópicas "bajas" ($h < 2 \text{ km.}$), procedentes del sector sahariano, es decir del continente. No deja de sorprender el hecho de que en verano se registren simultáneamente valores altos de ^7Be y de ^{210}Pb , pero esta aparente contradicción será explicada en el capítulo 6 cuando se analicen cuáles son y cuándo se producen los procesos atmosféricos que producen valores altos de ^7Be .

En la Fig. 3.9. se han representado los valores diarios para todo el año de ^7Be frente a los de ^{210}Pb . En esta gráfica se puede observar un doble comportamiento de ambos radiotrazadores: Por un lado, en el rango de las bajas concentraciones para ambos componentes, parece existir una correlación positiva, y por otro lado, en el rango de concentraciones medias y altas, la correlación es negativa.

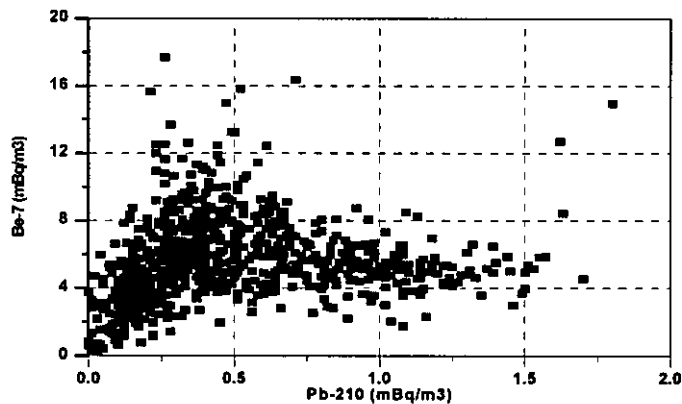


Fig. 3.9. ^7Be frente a ^{210}Pb para todos los valores diarios del año.

Este doble comportamiento se debe a que, tal y como se mencionó anteriormente, estos aerosoles se unen inmediatamente a partículas que encuentran en el aire, y si no nos encontramos en condiciones "de fondo", la concentración de radio trazadores será función del número de partículas que son captadas, aumentando de este modo la concentración de los dos radio trazadores, simultáneamente, si aumenta el número de partículas captadas, observándose entonces, una correlación positiva entre ambos componentes. Por otro lado, en condiciones de niebla y nubosidad baja y espesa, se produce una disminución notable de partículas, ya que éstas quedan atrapadas en las gotículas de agua, experimentándose entonces una notable disminución de las concentraciones de ^{210}Pb y ^7Be de forma simultánea, registrándose también en este caso una correlación positiva entre los dos radio trazadores. La correlación negativa entre el ^{210}Pb y el ^7Be , se explica cuando no nos encontramos en condiciones "de fondo" para alguno de los dos radio trazadores. Si las masas de aire proceden de niveles próximos al suelo, debido a procesos de mezcla por convección, encontraremos concentraciones altas de ^{210}Pb y valores "de fondo" para el ^7Be , observándose una correlación negativa entre ambos radio trazadores. En la situación opuesta, es decir, bajo condiciones de subsidencia con intrusiones estratosféricas o procedentes de la troposfera alta, obtendremos concentraciones altas de ^7Be , y las típicas de condiciones "de fondo" para el ^{210}Pb , obteniendo también una correlación negativa entre ambos componentes radiactivos.

3.3. Los aerosoles metálicos particulados, testigos de las intrusiones saharianas.

Los aerosoles particulados juegan un papel muy importante en el sistema climático debido a su interacción directa (absorción y difusión) con la radiación solar y terrestre, por un lado, y a su influencia en los procesos de formación de las nubes, y por tanto a su interacción indirecta en los balances radiativos, por otro.

Las mayores fuentes de aerosoles minerales se encuentran en regiones remotas, áridas y escasamente pobladas, generalmente, zonas desérticas. En el análisis del transporte de medio y largo recorrido de estos aerosoles particulados, debe tenerse en cuenta el tamaño de las partículas. Por la ecuación de Stokes, podemos saber que la velocidad de sedimentación de una partícula esférica de $100\text{ }\mu\text{m}$ es de 1.8 km h^{-1} y que la de una partícula de $10\text{ }\mu\text{m}$ es de sólo 0.022 km h^{-1} . Con estos sencillos cálculos se deduce que el tamaño de las partículas procedentes de transporte de medio o largo recorrido, debe estar en el rango de $1\text{ }\mu\text{m}$ - $10\text{ }\mu\text{m}$.

Las invasiones de polvo africano sobre el océano poseen una amplia gama de tamaños, pero en cualquier caso, si tienen una intensidad moderada, pueden ser fácilmente detectadas mediante imágenes de satélite en el canal visible (por ejemplo con el METEOSAT o los NOAA). La mayoría de las invasiones de aire sahariano, de las que se ha elaborado una estadística en el capítulo 2, suelen estar acompañadas de polvo en suspensión. Estas nubes de polvo se dirigen hacia el oeste, hasta llegar a las costa americanas de Florida y al Caribe (*Prospero y Carlson, 1981*). La gran magnitud del flujo del polvo "exportado" desde África hacia el Atlántico Norte, hace que los episodios de "invasiones saharianas" tengan una gran importancia desde el punto de vista geoquímico, y que se hayan acometido análisis de las propiedades físicas y químicas de los aerosoles particulados (*Arimoto et al., 1995*)

Las nubes de polvo arrastradas por los vientos desde el desierto del Sahara, son conocidas en Canarias con el nombre de "calinas", "calimas" o "tiempo sur" y han sido observadas durante siglos por los navegantes de la zona atlántica, llegándole a dar el nombre de "Mar Oscuro" a esta región marítima, debido a las intensas pérdidas de visibilidad que provocaban dichas invasiones de polvo.

En este trabajo, utilizaremos los elementos traza metálicos encontrados en los aerosoles particulados, como ayuda a la detección y comprensión de un fenómeno meteorológico de gran importancia en las islas Canarias y que tiene una influencia directa en la distribución de las concentraciones de ozono troposférico en la región subtropical: las intrusiones de aire sahariano.

Desde Julio de 1989 hasta Marzo de 1991, se midieron en la Estación VAM de Izaña los siguientes elementos traza de aerosoles particulados: Cu, Mn, Fe, Ca, Mg, Zn, Cd, Pb, Ni, Co, Cr y Sb y V.

El muestreo de aerosoles se realizó en el periodo nocturno de 12 horas (desde las 20:00 TMG a las 08:00 TMG) para asegurar en la medida de lo posible, que las muestras fuesen representativas de la atmósfera libre y evitar la posible contaminación de fuentes de tipo local o regional. El muestreo se realizó con captadores de alto volumen Sierra, por los que se hacía pasar aire ambiente a un flujo constante de $65\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$, a través de unos filtros de celulosa (Whatman 41, de $25\times 20\text{ cm}$), donde queda retenido el aerosol. El muestreo no se realizaba bajo condiciones de niebla ya que el filtro se estropeaba al mojarse. Posteriormente, solamente un octavo de filtro era

analizado, mientras que el resto se guardaba para repetir el análisis o para efectuar nuevas determinaciones en el futuro, con otras técnicas.

La determinación de aerosoles particulados se realizaba mediante la técnica de absorción atómica en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Laguna (Tenerife), mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer 3030B). Las muestras eran previamente preparadas según la técnica descrita por *Montelongo et al. (1991)*. La exactitud del método analítico era comprobada periódicamente mediante el análisis de una muestras NBS-SRM 1648 "Urban Particulate".

Un análisis de estos aerosoles particulados (*Castro, 1994*), junto con el análisis de trayectorias de masas de aire (isobáricas a 600, 700, 770 y 800 hPa) clasificadas según las clases establecidas por *Cuevas et al. (1991)*, permitieron obtener las siguientes conclusiones:

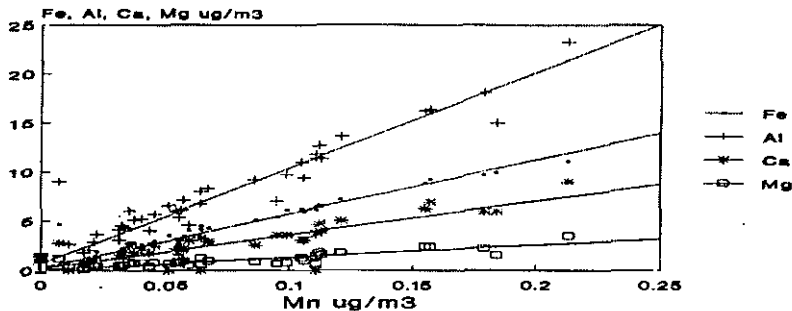


Fig. 3.10. Buena correlación entre el aerosol particulado Manganeseo con los aerosoles Hierro, Aluminio, Calcio y Magnesio.

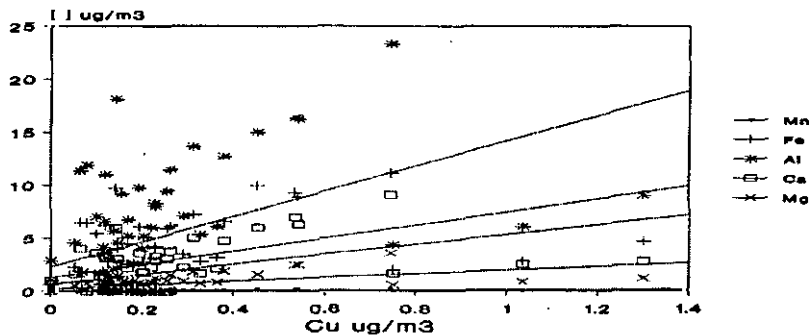


Fig. 3.11. Mala correlación entre el aerosol particulado Cobre con los aerosoles Manganeseo, Hierro, Aluminio, Calcio y Magnesio.

1. Los aerosoles Fe, Al, Ca, Mg y Na tienen una procedencia fundamentalmente cortical (de la corteza terrestre) no local, mostrando excelentes correlaciones entre ellos, tal y como indica la fig. 3.10. Estos componentes se presentan en elevadas concentraciones, bajo situaciones de Sahara, indicando una contaminación natural procedente de esta región. Sin

embargo, la correlación de otros elementos, como el Cu (Fig 3.11.), con los anteriores aerosoles no es tan buena, indicando que existen otras fuentes diferentes.

2. El Co, Ni, Cr, V, y Pb, elementos potencialmente contaminantes parecen tener también una procedencia cortical.

3. El Cd, Sb y el Zn presentan características claras de ser contaminantes de origen antrópico, ya que no existen correlaciones entre sí ni con el resto de los componentes.

4. La presencia de correlaciones intermetálicas binarias con altos coeficientes de correlación y altos valores de significancia estadística entre las concentraciones de Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Co y V, (Tabla 3.1.), confirman el hecho de que todos ellos poseen un origen cortical común situado en la región del Sahara.

5. Los moderados valores de los coeficientes de correlación de las concentraciones de Na, Cu, Pb, Ni y Cr entre sí y con los restantes elementos indican una procedencia mixta para ellos.

M	Ca	Mn	Fe	Al	Cu	Mg	Na	Zn	Cd	Pb	Ni	Co	Cr
Mn	0.4938 **												
Fe	0.4870 **	0.9941 **											
Al	0.3322 **	0.9836 **	0.9666 **										
Ca	0.3377 **	0.8753 **	0.9770 **	0.9824 **									
Mg	0.3828 **	0.9457 **	0.9392 **	0.9732 **	0.9702 **								
Na	0.3646 **	0.7427 **	0.7144 **	0.7643 **	0.7743 **	0.7766 **							
Zn	0.0479	0.0299	0.0179	0.0174	0.0230	0.0226	-0.025						
Cd	0.0264	-0.003	-0.044	-0.010	-0.009	-0.021	-0.063	0.1347					
Pb	0.3339 **	0.8312 **	0.8489 **	0.8338 **	0.8690 **	0.8467 **	0.7841 **	0.0789	0.2694				
Ni	0.5819 **	0.9349 **	0.9277 **	0.9296 **	0.9202 **	0.9113 **	0.7355 **	0.0725	-0.026	0.8146 **			
Co	0.3149 **	0.9589 **	0.9617 **	0.9320 **	0.9489 **	0.9139 **	0.7138 **	0.0389	0.0049	0.8454 **	0.9317 **		
Cr	0.3367 **	0.9794 **	0.9777 **	0.9730 **	0.9700 **	0.9457 **	0.7623 **	0.0342	-0.009	0.8777 **	0.9282 **	0.9495 **	
V	0.4923 **	0.8962 **	0.8791 **	0.8974 **	0.8884 **	0.8865 **	0.7729 **	0.0067	-0.024	0.8084 **	0.8770 **	0.8734 **	0.8897 **

Tabla 3.1. Matriz de correlación de los aerosoles particulados.

Dado que el Al es un elemento típico de la composición de la corteza terrestre (representa un 8% de la composición total de la misma), se le ha prestado una especial atención. La variación anual en Izaña de este elemento muestra un claro máximo en el mes de Agosto, coincidiendo con la mayor frecuencia de masas de aire procedentes del Sahara (capítulo 2) con una mediana de $3 \mu\text{m}^{-3}$ (Arimoto *et al.*, 1995), aunque las concentraciones pueden llegar a alcanzar las $10 \mu\text{m}^{-3}$.

En otros trabajos sobre aerosoles particulados realizados en las islas Canarias (Coude-Gaussen *et al.*, 1987; Bergametti *et al.*, 1989), se confirma analíticamente el origen geográfico de los aerosoles particulados, ya que estos autores comprueban que las razones Fe/Al y Si/Al obtenidas de las medidas con filtros, se corresponden con las encontradas en la corteza terrestre de dos regiones africanas: el sur de Marruecos y el Sahel. Estos autores también son capaces, mediante el análisis químico, de poder distinguir cada una de estas regiones, ya que las cortezas terrestres de las mismas poseen razones de concentración diferentes para los elementos metálicos Fe, Al y Si, confirmando posteriormente los resultados, mediante el análisis de trayectorias.

Todas estas conclusiones permiten afirmar que los aerosoles particulados pueden ser utilizados como trazadores de masas de aire procedentes del Sahara o de sectores limpios (Océano Atlántico) y son enormemente útiles a la hora de interpretar las concentraciones de ozono troposférico bajo determinadas situaciones meteorológicas. En este trabajo, han sido utilizados, exclusivamente, como trazadores de masas de aire saharianas, debido al enorme incremento en las concentraciones que experimentan la mayoría de estos elementos bajo condiciones de Sahara, y porque los aerosoles particulados de origen antrópico muestran unos valores muy próximos al límite de detección instrumental, y por lo tanto, son muy poco fiables.

Bajo condiciones de calimas tenues, apenas perceptibles visualmente, el aumento experimentado por las concentraciones de los aerosoles saharianos indican claramente la procedencia sahariana de la masa de aire. Estos trazadores de masas de aire saharianas, nos suministran, además, información acerca de la intensidad de la posible convección que sobre el Sahara pudo tener lugar y su influencia sobre Izaña.

3.4. Nitratos y sulfatos: los trazadores antrópicos por excelencia.

Los ciclos del nitrógeno y del azufre atmosféricos son, en la actualidad, de un gran interés por el impacto que diferentes compuestos nitrogenados y de azufre puedan causar en el medioambiente. Los sulfatos forman aerosoles que afectan al tiempo y al clima, a través de la interacción con las radiaciones solar y terrestre, y mediante el papel jugado como núcleos de condensación. Aunque los nitratos sólo existen en fase sólida en forma de partículas, se

encuentran en la mayoría de las ocasiones unidas a otras partículas, en lugar de formar otras nuevas por sí mismas.

Los ciclos de los compuestos de nitrógeno y de azufre son, quizás, de los más complicados de estudiar, ya que ambos elementos existen en multitud de formas materiales y gaseosas, producidas por diferentes fuentes, antrópicas y naturales. En las últimas dos décadas, los investigadores de estos compuestos químicos han demostrado que el gran impacto ejercido por los continentes sobre la atmósfera marina, es debido al transporte de largo recorrido. Por ejemplo, el transporte de material de Europa y del norte de África constituyen el 60%, o más, de los nitratos y sulfatos no marinos medidos a miles de kilómetros de distancia, como por ejemplo en Barbados (*Savoie et al., 1989a*).

La fuente más importante de $\text{SO}_4^{=}$ no procedente de la sal marina, y que en lo sucesivo denominaremos como nsm- $\text{SO}_4^{=}$, es la oxidación del SO_2 , que es un producto antrópico que se obtiene de procesos de combustión y de las erupciones o emisiones volcánicas. La contribución marina de sulfatos proviene de la oxidación de gases de azufre emitidos por diferentes organismos marinos que viven en los océanos. Estos gases de azufre son: el sulfuro de dimetilo (DMS) y el metanosulfonato (MSA), producido por el anterior. La contribución a la producción de sulfato atmosférico por parte de los océanos es mucho menor que la correspondiente a las regiones continentales. En cualquier caso, y como lo que nos interesa es utilizar los sulfatos como trazadores de masas de aire continentales, y con el fin de minimizar la posible contribución oceánica, se utiliza el nsm $\text{SO}_4^{=}$, que representa la parte no marina del ion sulfato. Para su determinación se utiliza el ion Na^+ , el mejor indicador del aerosol marino (sales marinas) (*Duce et al., 1983*). Conociendo su concentración, se asume que: $\text{nsm-SO}_4^{=} = (\text{SO}_4^{=}\text{Total}) - 0.2517 \text{ Na}^+$.

El NO_3^- proviene de la oxidación del NO , y está relacionado con compuestos producidos por fuentes antrópicas de combustión, incluida la quema de biomasa, y también de fuentes naturales tales como las emisiones del suelo, los rayos, y los procesos de intercambio troposfera-estratosfera.

Las conversiones de SO_2 y NO_2 a $\text{SO}_4^{=}$ y a NO_3^- , respectivamente, son relativamente lentas, por lo que las emisiones de estos compuestos, procedentes de fuentes locales, no serían convertidos a aerosoles de una forma suficientemente rápida como para producir un impacto significativo en el lugar de muestreo.

En la estación de Izaña, se vienen midiendo nsm $\text{SO}_4^{=}$ y NO_3^- , desde mediados de 1987, por lo que ya se tiene una serie lo suficientemente larga como para conocer la distribución temporal de dichos compuestos atmosféricos y su relación con las diferentes situaciones de transporte de masas de aire.

El muestreo de nsm- $\text{SO}_4^{=}$ y NO_3^- se realiza en Izaña, dentro del marco de cooperación con el proyecto estadounidense AEROCE, mediante filtros Whatman-41 de celulosa, de 20x25 cm, por los que se hace circular un flujo

de aire ambiente de $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ mediante unas bombas de alto volumen que funcionan durante el periodo nocturno (20-08 horas TMG), con el fin de medir bajo condiciones de "troposfera libre". El muestreo se realiza siempre que no haya niebla, siempre que la dirección del viento en la estación se encuentre en el sector $270^\circ\text{-}45^\circ$, con el fin de medir estos compuestos en el sector "limpio" del Atlántico Norte, y siempre que la velocidad del viento sea superior a 2 m s^{-1} , con el fin de evitar en lo posible contaminación de tipo local, que es más probable de ser medida con vientos flojos. Todas estas condiciones de muestreo están controladas por un ordenador que recibe las señales de una estación meteorológica automática y que además registra el flujo de aire de las bombas (una para cada filtro).

Una vez que el muestreo ha sido realizado, los filtros son guardados en bolsas de polietileno, herméticamente selladas, y enviadas a la Universidad de Miami, donde realizan el análisis de los filtros. La técnica utilizada en la determinación de $\text{nsm-SO}_4^{=}$ y NO_3^- es la de cromatografía iónica, detallada en *Savoie et al. (1989a)*.

En las Fig. 3.12. y Fig. 3.13, se muestran las series de $\text{nsm-SO}_4^{=}$ y NO_3^- en Izaña, respectivamente.

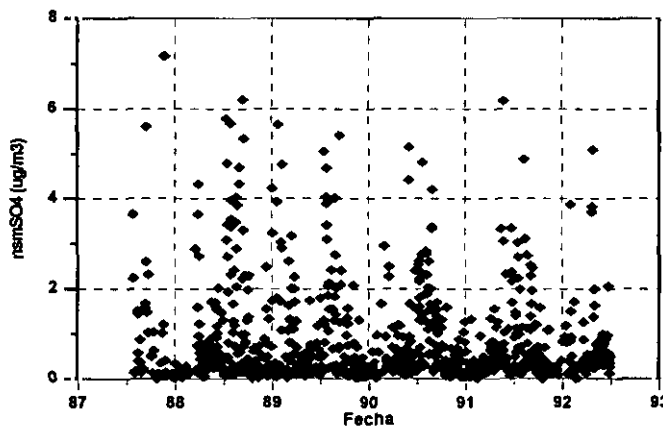


Fig. 3.12. Serie de $\text{nsm-SO}_4^{=}$ (μgm^{-3}) en Izaña.

La concentración media de $\text{nsm-SO}_4^{=}$ en Izaña es de $0.8 \mu\text{g m}^{-3}$, muy similar a la encontrada en Barbados e inferior a las registradas en Bermudas y en Mace-Head (Irlanda). Las concentraciones de $\text{nsm-SO}_4^{=}$ de las estaciones situadas en el Atlántico norte son muy superiores a las registradas en la Pacífico sur tropical y en la Antártida, donde el impacto de fuentes antrópicas es mínimo (*Savoie et al., 1989b*). Los valores más altos de $\text{nsm-SO}_4^{=}$ se registran en verano.

La concentración media anual de NO_3^- en Izaña, es de $0.63 \mu\text{g m}^{-3}$, valor inferior a los registrados en Mace-Head y Bermudas, y superior a los de Barbados (*Savoie et al., 1989a*). Como se puede observar en estas figuras, los máximos de ambos compuestos se produce en verano, aunque en invierno

también se pueden registrar valores relativamente altos. Los valores mínimos se dan en el otoño. La principal diferencia entre el $\text{nsm-SO}_4^{=}$ y el NO_3^- , es que el segundo muestra unos valores máximos mucho mejor definidos en verano. Los valores típicos de NO_3^- en Izaña, se sitúan entre los 0.5 y $1 \mu\text{g m}^{-3}$ (180-360 pptv), excepto en verano que son aun mayores, y estos valores son entre 5 y 10 veces más altos que los encontrados en el Pacífico Sur (*Savoie et al., 1989b*), donde el impacto de fuentes antrópicas es mínimo.

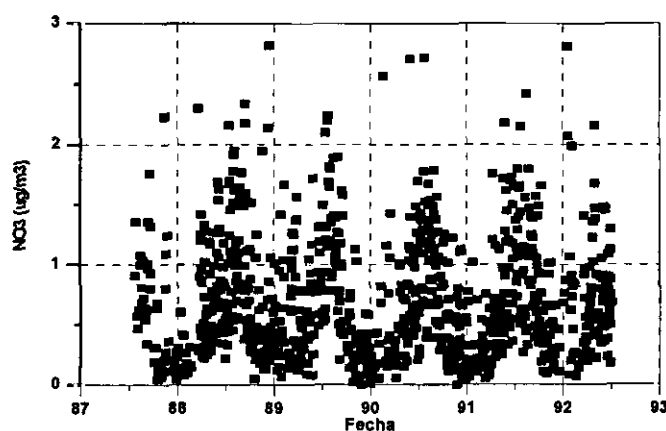


Fig. 3.13. Serie de NO_3^- ($\mu\text{g m}^{-3}$) en Izaña.

El hecho de que los valores de $\text{nsm-SO}_4^{=}$ y de NO_3^- en Izaña, sean similares a los encontrados en Barbados (especialmente los de NO_3^-), sugiere que las concentraciones en la troposfera libre no son muy diferentes de las registrados en la capa de mezcla marina, indicando este hecho que la mayor parte del transporte de largo recorrido tiene lugar en la troposfera libre.

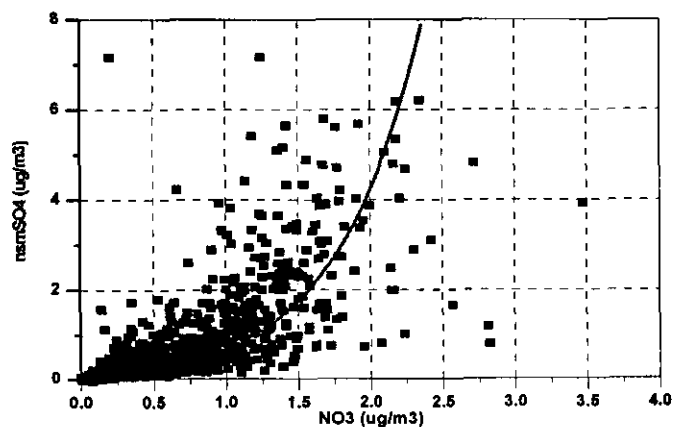


Fig. 3.14. $\text{SO}_4^{=}$ frente a NO_3^- .

En la Fig. 3.14., se observa que el $\text{nsm-SO}_4^{=}$ y el NO_3^- están correlacionados positivamente, pero también muestra que la razón $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{=}$ muestra un comportamiento diferentes según nos encontremos en el rango de concentraciones altas o bajas de $\text{nsmSO}_4^{=}$ y NO_3^- . Para concentraciones relativamente bajas de ambos compuestos, la razón $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{=}$ suele presentar valores mayores a 1 ó 2, razón que es mucho más grande que la que se observa en atmósferas contaminadas continentales (Prospero et al., 1995). Este hecho será explicado en el capítulo 6, conjuntamente con la interpretación de las concentraciones de ozono troposférico, cuando se analicen los procesos de transporte horizontal y vertical.

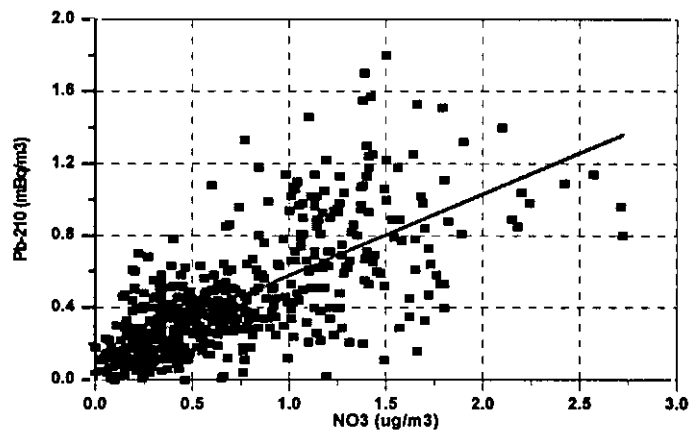


Fig. 3.15. NO_3^- frente a ^{210}Pb .

En la Fig. 3.15., se muestran las concentraciones de NO_3^- frente a las de ^{210}Pb para todo el año, comprobándose que existe una correlación positiva entre ambos componentes.

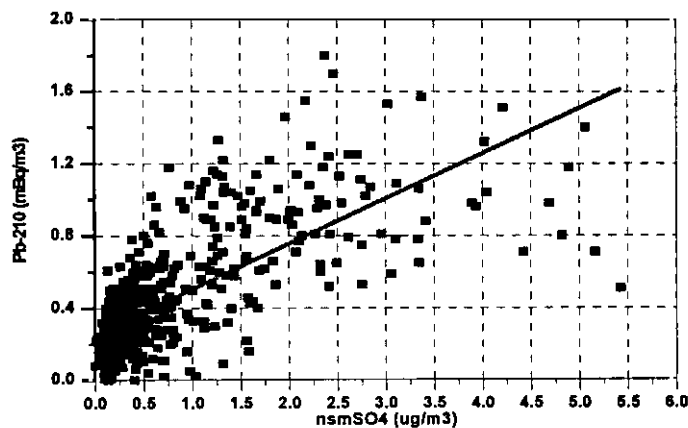


Fig. 3.16. $\text{nsmSO}_4^{=}$ frente a ^{210}Pb .

En la Fig. 3.16. se dibujan las concentraciones de nsm-SO_4^- frente a las de ^{210}Pb , para todo el año. Se observa que el nsm-SO_4^- sigue perfectamente la evolución de las concentraciones de ^{210}Pb . Se observa también, que en el rango de concentraciones bajas, la pendiente de la recta de ajuste es mayor que la de la recta que ajusta todos los puntos. Esto es debido a que si bien el ^{210}Pb está siempre presente en masas de aire procedentes de la capa de mezcla continental, no sucede lo mismo con el SO_4^- que es un producto de actividades antrópicas.

Debido a la buena correlación que muestran el nsm-SO_4^- y el NO_3^- , con el ^{210}Pb , se puede deducir que ambos componentes poseen una fuente de producción común situada en la capa de mezcla continental. El análisis de trayectorias isentrópicas confirma que se obtienen valores altos de nsm-SO_4^- y de NO_3^- cuando las masas de aire proceden de Europa o del norte de África, generalmente pasando sobre el Sahara antes de llegar a Izaña.

El NO_3^- es más probable que sea generado en diferentes fuentes situadas en Europa, la costa Mediterránea, el norte de África y el África Subsahariana, porque la relación entre el NO_3^- y los aerosoles minerales propios de la corteza terrestre, generalmente asociados a invasiones de aire sahariano, es mucho más débil que la que muestra el NO_3^- con el ^{210}Pb , indicando que el NO_3^- no es un componente de la corteza terrestre. Por otro lado, se pueden registrar valores altos de ^{210}Pb sin que se produzcan valores significativamente altos de aerosoles particulados, ya que si bien la generación de éstos últimos, requiere suelos despejados (con escasa vegetación) y vientos y fenómenos convectivos de intensidad moderada o alta, la emisión de ^{222}Rn , precursor del ^{210}Pb , es independiente de las condiciones meteorológicas y de las del suelo. Es decir, áreas que son fuentes importantes de polvo atmosférico, lo son también de ^{210}Pb , pero lo contrario no es cierto.

Los valores de nsm-SO_4^- y de NO_3^- están intensamente relacionadas con las concentraciones de Sb (elemento asociado a contaminación antrópica) medidas en Izaña, lo que apoya la hipótesis de que la fuente principal de estos componentes se encuentra lugares industrializados de Europa, la costa Mediterránea y el norte de África.

3.5. Los precursores del ozono: HCNM, NO_x y CO.

Los hidrocarburos no metánicos (HCNM) son considerados unos importantes contribuyentes a la química del ozono en las regiones contaminadas, donde la quema de combustibles fósiles es intensa. Existe una gran variedad de reacciones químicas en las que intervienen los HCNM, y de las cuales se muestra un esquema en el Apéndice A. Generalmente, los HCNM emitidos a la atmósfera como consecuencia de las actividades industriales, tienen una vida media muy corta, por lo que muestran grandes variaciones estacionales y latitudinales. Por otro lado, existen también HCNM naturales como el isopreno, que es emitido por las plantas, y que juega también un

papel muy importante en la producción de ozono (*Blake et al., 1991*). Estos compuestos son muy reactivos, y son oxidados mientras permanecen en la capa de mezcla, mediante por ejemplo, la reacción A.18. (ver Apéndice A), contribuyendo a la formación de ozono troposférico. En general, los mecanismos de destrucción de HCNM vía oxidación OH, son mucho más rápidos que para el CH₄, siendo los productos de estas reacciones capaces de producir ozono en presencia de NO_x.

Los HCNM se pueden clasificar según su vida media en la atmósfera, teniendo:

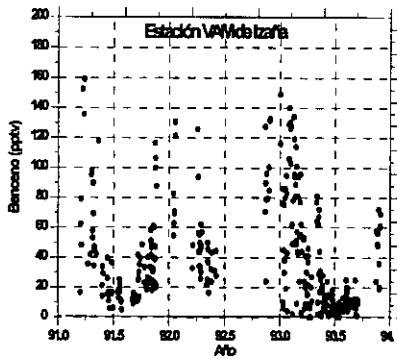
1. Los de vida media más alta (más de una semana) para los que las mayores concentraciones (por encima de 3 ppbv para el etano) se observan en latitudes medias y altas del hemisferio norte.

2. Los relativamente reactivos, con vida media entre medio día y una semana, como los alquenos C₂-C₅, los cuales muestran una gran variabilidad temporal y espacial. Se pueden medir concentraciones menores a 100 ppt en regiones remotas, y algunas ppbv cerca de las fuentes.

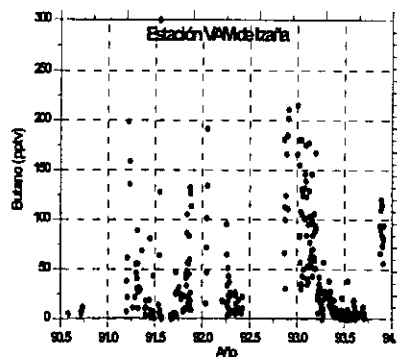
3. Los compuestos de vida muy corta (unas horas), tales como el isopreno o los terpenos, los cuales pueden alcanzar concentraciones de unas 10 ppbv en regiones cercanas a las fuentes.

Las emisiones más importantes de HCNM, proceden de los océanos, sobre todo las emisiones de alquenos. Las emisiones de HCNM por la vegetación dependen del tipo de ésta. El isopreno es emitido principalmente por plantas de hoja caduca, mientras que los terpenos son emitidos por las coníferas. Las emisiones antrópicas de HCNM, originadas por quema de biomasa, de disolventes y de combustibles, son del orden de 100 a 120 millones de toneladas métricas por año. La magnitud de las emisiones naturales (biogénicas) son difíciles de estimar, pero se piensa que son superiores a las emisiones antrópicas.

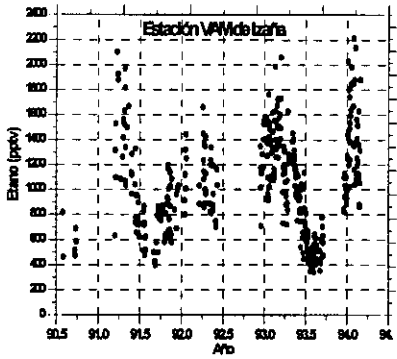
En Izaña, los HCNM se miden mediante cromatografía de gases (*Schmitt et al., 1993a; 1993b*), siendo los valores promedios de estos componentes los que se muestran en las Fig. 3.17.a,b,c,d,e,f,g,h,i y j, donde además se pueden observar las variaciones de algunos HCNM a lo largo del año. Las medias diarias se obtuvieron con los valores obtenidos entre las 20:00 y las 08:00 horas GMT del día siguiente, con el fin de evitar en la medida de lo posible la contaminación local y regional. La contaminación local, como por ejemplo la producida por los vehículos, pueden alterar enormemente las concentraciones típicas de HCNM en la troposfera libre, tal y como sucede con los NO_x.



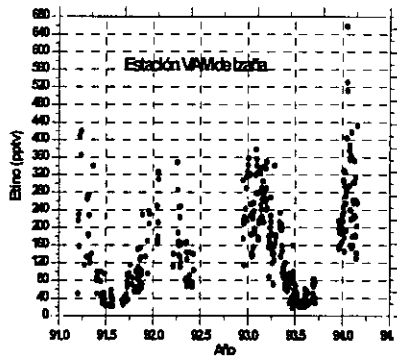
a) Benceno



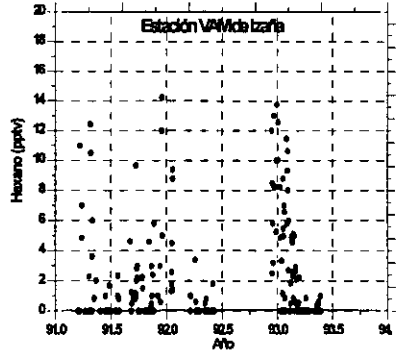
b) Butano



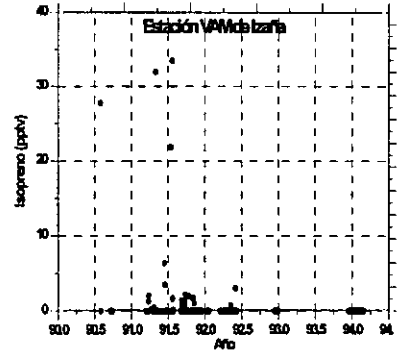
c) Etano



d) Etino



e) Hexano



f) Isopreno

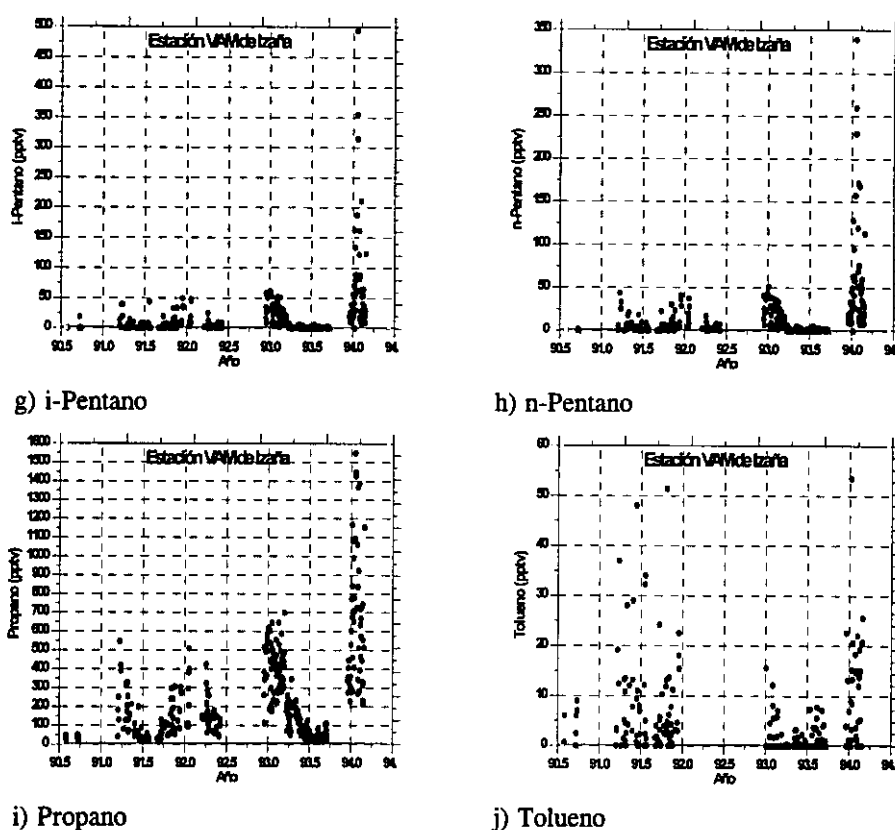


Fig. 3.17. a, b, c, d, e, f, g, h, i y j; Valores medios de diferentes HNM en Izaña a lo largo del año.

Todos los HCNM muestran la misma estructura con un máximo en primavera, a excepción del eteno y del propeno, que son extremadamente inestables, y por lo cual, tienen una vida media muy corta, no mostrando evolución estacional alguna. Este hecho podría indicar la existencia de fuentes biogénicas para estas sustancias de tipo local, como por ejemplo la emisión oceánica. Estos resultados concuerdan con las observaciones realizadas por *Koppman et al. (1992)* y *Plass et al. (1992)* a bordo del buque oceanográfico Polarstern en 1988. Los perfiles anuales de estos componentes, registrados en Izaña, corresponden a los de una estación situada en la región de transición entre las regiones septentrionales, relativamente contaminadas por emisiones antrópicas y las regiones meridionales, fotoquímicamente activas, del hemisferio norte. Cabe destacar que el mínimo de los diferentes HCNM se observa al final de Agosto y principios de Septiembre, aunque durante todo el verano se observan concentraciones muy bajas. El incremento en las concentraciones de HCNM al final del invierno y al principio de la primavera, se puede atribuir a un transporte meridional especialmente intenso en esta época del año, en conjunción con una actividad fotoquímica (que produciría destrucción de HCNM) todavía escasa, y con una débil descomposición

térmica. Según una comparación de las concentraciones de HCNM en Izaña y en la estación VAM-regional de Schauinsland (al sur de Alemania), realizada por *Schmitt et al. (1993)*, se obtiene las siguientes conclusiones:

1. Las concentraciones de HCNM son más altas en Schauinsland que en Izaña en un factor que se incrementa con el aumento de la reactividad con el OH, y que se sitúa entre 2 (para el etano) y 40 (para el i-pentano).

2. Una vez que las concentraciones han sido pesadas por la reactividad de los diferentes componentes con el OH y han sido sumadas para cada estación, resulta que en Izaña la concentración total de HCNM en verano, es un 13%, y en invierno un 18% de los valores "de fondo" continentales medidos en Schauinsland.

En cuanto a los óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), es muy difícil realizar una estimación de su distribución mundial o hemisférica porque la vida media de estos componentes en la troposfera es de apenas unos pocos días, y por lo tanto las concentraciones locales tienden a variar directamente con el espacio y con el tiempo. Aunque las emisiones por la quema de combustibles fósiles (industria, automóviles, etc.) son relativamente fáciles de cuantificar, las emisiones naturales no lo son tanto. Entre las fuentes naturales, cabe destacar los suelos, los rayos y la estratosfera. Las predicciones realizadas por modelos químicos y de transporte atmosférico a nivel mundial, muestran fuertes gradientes entre el hemisferio norte y el sur, y grandes diferencias estacionales. Los valores más altos de NO_x troposférico se dan en el hemisferio norte en el invierno entre 30° y 60° N, con concentraciones entre 100 y 500 pptv, y más bajas en un orden de magnitud, en verano (*Warneck, 1987*). Las concentraciones en el hemisferio sur permanecen por debajo de 25 pptv en ambas estaciones (*Tie et al., 1992*). Las emisiones de fuentes naturales, incluyendo los suelos y los rayos, son intermitentes tanto espacial como temporalmente, y se cree que los rayos constituyen una de la más importante, si no es la más importante, fuente natural de NO_x en la atmósfera libre. *Chameides (1986)* estima que la producción de NO_2 por los rayos es de 6 millones de toneladas por año. Las tormentas con aparato eléctrico son más frecuentes en la banda latitudinal de 20°N a 20°S (*Uman, 1987*), por lo que la mayor parte de NO_x está distribuido dentro de las células de Hadley.

Por otro lado, la aportación de NO_x realizada por los aviones en la alta troposfera, comenzó a ser notable a principio de los años 60, coincidiendo con un apreciable aumento del tráfico aéreo y de la altura de vuelo de los aviones.

La concentración de NO_x puede considerarse como un parámetro de control, ya que con razones de mezcla entre 10 y 40 pptv, el ozono es destruido fotoquímicamente, pero por encima de estos valores, se observa una producción fotoquímica de ozono (*Janach, 1989*). Así pues en ambientes pobres en NO_x , como puede ser la troposfera libre sobre los trópicos o en la capa de mezcla sobre los océanos, se produce una destrucción neta de ozono (*Crutzen, 1988*).

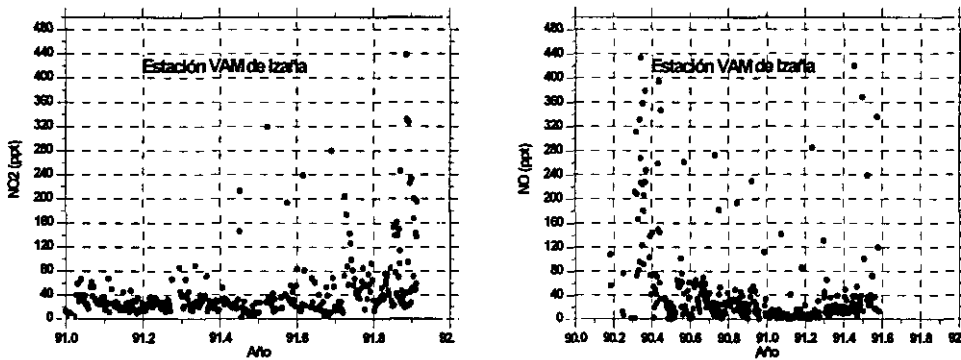


Fig. 3.18 a y b; Valores diarios medios de NO_2 (ppt) y NO (ppt), respectivamente, a lo largo del año, en Izaña.

En Izaña, el NO y el NO_2 se miden en el marco del proyecto europeo TOR (Tropospheric Ozone Research) (*Schmitt, 1990*), mediante un analizador TECAN por quimioluminiscencia de alta sensibilidad que permite medir concentraciones en el rango sub-ppbv. Las medidas de NO_2 se obtienen mediante una conversión previa de este componente a NO mediante fotodisociación. Se almacena un valor de NO y NO_2 cada 10 minutos, con sus correspondientes desviaciones estándar. Las concentraciones de NO y NO_2 (del periodo diurno), tal y como muestran las Fig. 3.18.a y b, generalmente se sitúan por debajo de las 40 ppt, que son valores típicos de la troposfera libre en regiones remotas. Sin embargo, durante la noche, estos valores pueden disminuir notablemente, encontrándose frecuentemente por debajo del nivel de detección del equipo (15 ppt).

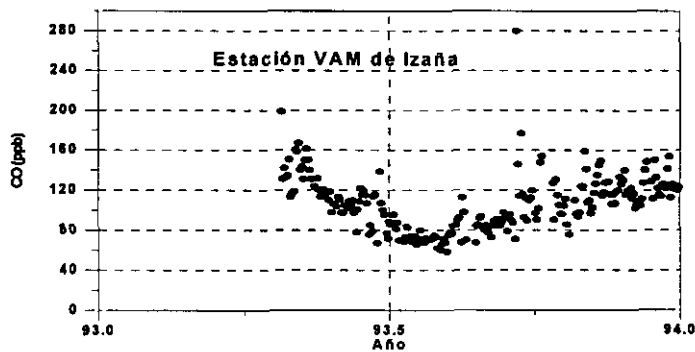


Fig. 3.19. Valores diarios medios de CO (ppbv) en Izaña.

En cuanto al monóxido de carbono (CO), es uno de los componentes más importantes en la química del ozono troposférico, tal y como se explica en el Apéndice A. Las observaciones de CO muestran que su distribución en el hemisferio norte está fuertemente influenciada por las emisiones antrópicas (*Cicerone, 1988*). Las variaciones latitudinales son muy importantes, debido a

que la vida media del CO es de solo 2-3 meses. En el hemisferio norte se pueden observar concentraciones medias en el rango de 150 a 200 ppbv, mientras que en el hemisferio sur, estas concentraciones se encuentran en el rango de 50-70 ppbv (Seiler y Schmidt, 1974; Warneck, 1987).

En el observatorio de Izaña, el CO es medido en el marco de proyecto TOR (Schmitt et al., 1993a; 1993b) mediante un cromatógrafo de gases con reducción por monóxido de mercurio. La concentración media anual es de unas 100 ppbv, típicas de la troposfera libre, mostrando un mínimo a finales de verano y principio del otoño (Fig. 3.19).

3.6. El PAN, trazador de masas de aire procedentes de zonas industrializadas. ¿Siempre ?

El peroxiacetilnitrato ($\text{PAN} = \text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$) es un compuesto de nitrógeno, que representa una importante reserva de compuestos nitrogenados en la atmósfera libre (Langer et al., 1992), y por lo tanto, puede llegar a tener una gran importancia en los procesos de producción de ozono en la troposfera libre (Singh y Hanst, 1981; Singh et al., 1992; Crutzen, 1979). La vida media del PAN viene principalmente determinada por su descomposición térmica. En la atmósfera libre, su vida media oscila desde unos 20 minutos a una temperatura de 30°C, a varios meses, a temperaturas próximas a los -20°C, con una destrucción fotolítica muy lenta (meses), por lo que es un buen trazador de masas de aire procedentes de la troposfera media o alta, dependiendo de la época del año y de la latitud de la estación donde se mida.

Dado que la concentración de OH decrece exponencialmente con la altura, la destrucción de PAN a través de reacciones con radicales OH es muy lenta comparada con la descomposición térmica (Langer et al., 1992). Los cálculos realizados con modelos (Singh y Hanst, 1981; Singh et al., 1992) indican que las concentraciones de PAN deben aumentar con la altura debido al decrecimiento de la concentración de los radicales OH, con la altura. Estos resultados son confirmados por las medidas de la distribución vertical de este componente (Ehhalt et al., 1992). Debido a la larga vida del PAN a bajas temperaturas, puede ser transportado a largas distancias en la alta troposfera. En determinadas ocasiones, puede ser utilizado también como un buen trazador de masas de aire que han sido contaminadas en áreas industrializadas.

El PAN se mide en Izaña, desde Mayo de 1990 (Schmitt et al., 1993a; 1993b). La variación diaria del PAN en Izaña está fuertemente moduladas por el régimen de brisas que hace que al mediodía, y sobre todo si el viento es muy flojo, se midan en el Observatorio masas de aire correspondientes a niveles más bajos de la isla, y por lo tanto, parcialmente contaminadas de PAN.

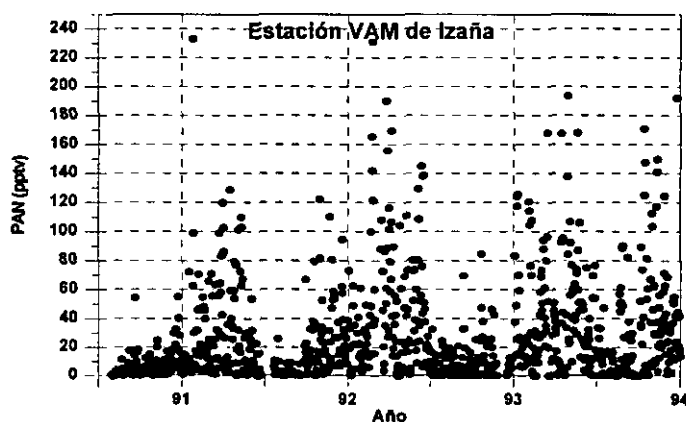


Fig. 3.20. Valores diarios medios de PAN en Izaña a lo largo de 3 años.

Los valores de PAN en Izaña presentan una clara variación estacional (Fig. 3.20.) con valores máximos en Marzo y Abril, y valores mínimos en verano (Julio y Agosto), debido a que este compuesto es térmicamente muy inestable, y es destruido rápidamente a temperaturas superiores a 10°C. En los meses de Enero a Mayo, se pueden llegar a observar concentraciones de hasta 260 ppt, mientras que en los meses de Julio y Agosto, solamente en contadas ocasiones los valores superan las 10 ppt, manteniéndose durante la noche en valores próximos a 0.1 ppt. La concentración media anual es de unas 50 ppt, estando esta cantidad modulada fuertemente por los valores extremadamente altos de PAN que se producen ocasionalmente bajo condiciones de transporte de largo recorrido procedente de Europa o Norte América.

3.7. El Ozono total en columna.

Como ozono total se conoce a la cantidad de ozono integrada desde el suelo hasta el tope de la atmósfera, y viene expresado generalmente en unidades Dobson (UD) (ver Apéndice B).

El ozono total es utilizado básicamente para medir la concentración de la denominada "capa de ozono", que se encuentra en la estratosfera, ya que entre un 85% y un 90% del ozono total se encuentra en esta capa. Por tanto, podría pensarse que la información facilitada por los datos de ozono total están exclusivamente ligados a investigaciones de ozono en la estratosfera. Sin embargo, los datos de ozono total en este trabajo, y como veremos más adelante, son de gran interés por dos razones:

1. Sirven para corregir y validar los perfiles verticales de ozono realizados mediante ozonosondeos, y que serán analizados en el capítulo 5.
2. Las variaciones experimentadas diariamente en los valores de ozono total, pueden dar una información muy valiosa sobre las variaciones de ozono que se experimentan en toda la troposfera

En los años sesenta, se desarrolló en Canadá un nuevo espectrofotómetro para la medida de ozono total en columna que poseía un doble detector y una rejilla como red de dispersión, y que se caracterizaba por ser mucho más sensible que el espectrofotómetro Dobson. Una versión posterior de este modelo, ya con un solo detector y más modernizado y automatizado, daría lugar al actual espectrofotómetro Brewer (*Brewer, 1973*), que mejoraba notablemente las prestaciones del Dobson.

La bondad de este instrumento fue evaluada comparando sus medidas de ozono total, frente a las realizadas por un Dobson "patrón" a finales de los años setenta (*Kerr et al., 1976*). Las comparaciones y calibraciones entre patrones Brewer y Dobson, no han dejado de llevarse a cabo desde entonces (*Kerr et al., 1988*), asegurando de este modo la compatibilidad y la comparabilidad de las medidas realizadas por las dos grandes redes que existen hoy día en el mundo para medir la cantidad de ozono total (Dobson y Brewer).

El ozono total es medido en el Observatorio de Izaña desde Mayo de 1991, mediante un espectrofotómetro Brewer Mark-II. Este equipo, que está controlado mediante un ordenador donde se programa el plan de trabajo del espectrofotómetro, realiza entre 30 y 80 medidas de ozono y de dióxido de azufre diarias, dependiendo de la época del año y de las condiciones de cielo, mediante observaciones directas al sol y cenitales. El espectrofotómetro Brewer mide radiación ultravioleta-B global espectral en el rango 290-325 nm con 0.5 nm de paso (un barrido espectral cada 20 minutos aproximadamente).

En Octubre-Noviembre de 1993 tuvo lugar en el Observatorio de Izaña una intercomparación de instrumentos para la medida de radiación ultravioleta espectral y ozono total, a la que asistió el Brewer#17 "patrón mundial". Una descripción de la metodología empleada en dicha calibración, y de los resultados obtenidos en la misma, puede encontrarse en *Cuevas et al. (1994)*. En Junio de 1994, se celebró en el Observatorio de Izaña, una intercomparación mundial de espectrofotómetros Dobson, con la presencia del Dobson "patrón itinerante" (NOAA-Boulder, Estados Unidos), y en la que participaron, además de otros instrumentos rusos (M-124) y franceses (SAOZ), el Brewer "patrón itinerante" (Brewer#17) y el perteneciente a la estación de Izaña (Brewer#33), mostrando que las diferencias entre ellos (de los valores medios diarios), eran menores a 0.4% (menos de 1 UD). Desde Mayo de 1991, el Brewer#33 es calibrado anualmente frente al Brewer#17, respecto al cual, se registran diferencias de valores medios diarios de ozono total que no son nunca superiores al 0.5%. Estos resultados confirman la calidad de las medidas de ozono total obtenidas en Izaña.

El instrumento Brewer es un espectrofotómetro de red de dispersión que emplea una rejilla de difracción holográfica de 1800 líneas/mm (con una resolución de 0.6 nm), de tal modo que la luz dispersada por la rejilla, es reflejada en un espejo esférico y dirigida hacia un conjunto de 6 rendijas. De este modo, a través de cada una de las rendijas, pasa radiación de las siguientes longitudes de onda: 302 nm para realizar calibraciones, 306.3 nm para la determinación del SO₂, y 310.1 nm, 313.5 nm, 316.8 nm y 320.1 nm,

para la determinación del ozono. El paso de la radiación por las rendijas es controlado por un obturador giratorio que permite la medida secuencial de las intensidades en cada una de las longitudes de onda. Una lente Fabry se coloca detrás de las rendijas, con el fin de colimar toda la radiación que las atraviesa, en el mismo área del fotomultiplicador. La intensidad de la radiación en cada longitud de onda, es medida por un fotomultiplicador de bajo ruido. Una descripción detallada del instrumento puede encontrarse en *Kerr et al. (1980)* y en *Kerr et al. (1984)*.

La ecuación de partida para calcular la cantidad de ozono total es la de Beer, que en forma logarítmica se puede escribir como:

$$\log I_{\lambda} = \log I_{0\lambda} - \beta_{\lambda} \frac{mp}{P_0} - \delta_{\lambda} \sec z - \alpha_{\lambda} \mu X - \alpha'_{\lambda} \mu' X_{SO_2}$$

donde:

I_{λ} es la intensidad de radiación medida para una longitud de onda λ .

$I_{0\lambda}$ es la constante solar para cada longitud de onda λ .

α_{λ} , β_{λ} , δ_{λ} y α'_{λ} son los coeficientes de absorción del ozono, de la dispersión molecular Rayleigh, de la dispersión relativa por aerosoles y de la absorción del SO_2 , respectivamente. Los coeficientes α_{λ} son determinados en laboratorio y los β_{λ} pueden ser estimados.

X y X_{SO_2} son las cantidades de ozono y de dióxido de azufre total en la columna vertical, respectivamente, medidas en condiciones normales de presión y temperatura.

μ , m , m' y μ' son los caminos ópticos relativos del rayo de luz solar, a través de la capa de ozono, de la capa de moléculas que dispersan la radiación, de la de aerosol, y de la capa de SO_2 , respectivamente.

P y P_0 son las presiones medias de la estación y a nivel del mar.

La cantidad total de ozono se determina mediante la combinación lineal (referida a cuatro longitudes de onda) siguiente:

$$F + \Delta\beta \ln \frac{P}{P_0} = F_0 - \Delta\delta \sec z - \Delta\alpha \mu X - \Delta\alpha' \mu' X_{SO_2}$$

Donde:

$$F = \log I_2 - 0.5 \log I_3 - 2.2 \log I_4 + 1.7 \log I_5$$

$$F_0 = \log I_{02} - 0.5 \log I_{03} - 2.2 \log I_{04} + 1.7 \log I_{05}$$

$$\Delta\beta = \beta_2 - 0.5\beta_3 - 2.2\beta_4 + 1.7\beta_5$$

$$\Delta\delta = \delta_2 - 0.5\delta_3 - 2.2\delta_4 + 1.7\delta_5 \cong 0$$

$$\Delta\alpha = \alpha_2 - 0.5\alpha_3 - 2.2\alpha_4 + 1.7\alpha_5$$

$$\Delta\alpha' = \alpha'_2 - 0.5\alpha'_3 - 2.2\alpha'_4 + 1.7\alpha'_5 \cong 0$$

Los coeficientes son elegidos de tal modo que $\Delta\delta$ y $\Delta\alpha'$ puedan ser despreciados, con lo que la cantidad de ozono, corregida por la contribución del SO_2 , es:

$$X = \frac{F + \Delta\beta m \frac{P}{P_0} - F_0}{-\mu \Delta\alpha}$$

La serie de ozono total obtenida mediante observaciones directas al sol en el Observatorio de Izaña (medias diarias), con el espectrofotómetro Brewer#33, se muestran en la Fig. 3.21, por medio de puntos grises. Aunque las observaciones de ozono en columna se llevan realizando desde hace poco tiempo, hemos tenido la "suerte" de poder detectar las dos disminuciones de ozono más importantes ocurridas en las últimas décadas a nivel mundial, y que están señaladas en la Fig. 3.21. por medio de dos círculos grises grandes. La primera de ellas, se produjo en el invierno 92-93 y primavera del 93, y la segunda, este invierno pasado (94-95). Para resaltar el hecho de que estos valores son extremadamente bajos, se ha dibujado también la curva correspondiente a la "media normal" de ozono total sobre Izaña (menos 13 ppbv) que es el promedio anual de la serie de datos (1978-1992) del TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer), que es analizada más adelante. En la Fig. 3.21 también se han dibujado las líneas (a trazos) correspondientes a los intervalos de $\pm 2\sigma$ (dos veces la desviación estándar) obtenidas al calcular la serie "normal". Las causas de estas disminuciones detectadas en la región subtropical, parecen estar relacionadas con una mayor frecuencia del transporte de masas de aire tropical en la baja estratosfera, y posiblemente, y para la disminución detectada en el invierno 92-93, haya podido haber alguna perturbación causada por los aerosoles emitidos durante la erupción del Pinatubo. Un análisis detallado de estas posibles causas está fuera de los objetivos de este trabajo.

Otros resultados relativos al Brewer en Izaña, como la obtención de los coeficientes del algoritmo que permite la obtención de ozono total a partir de las observaciones cenitales, o las medidas nocturnas de ozono total mediante la luz reflejada en la luna, han sido presentados en (Cuevas y Redondas, 1992). En relación con las medidas de radiación espectral ultravioleta y su relación con el contenido total de ozono y la nubosidad, se han obtenido ya resultados muy interesantes (Redondas, 1995), pero están fuera de los objetivos de este trabajo.

La serie de ozono total muestra una clara estacionalidad con valores máximos en Abril y valores mínimos en Octubre-Noviembre.

El problema de disponer de una serie "corta" de ozono total, y por ello, de una información "limitada", es resuelto en Izaña recurriendo a las medidas de ozono total obtenidas por el instrumento TOMS (Total Ozone Mapping

Spectrometer) a bordo del satélite Nimbus-7 a su paso por la vertical de Izaña (Estación 420 de la NASA) (Fig.3.22).

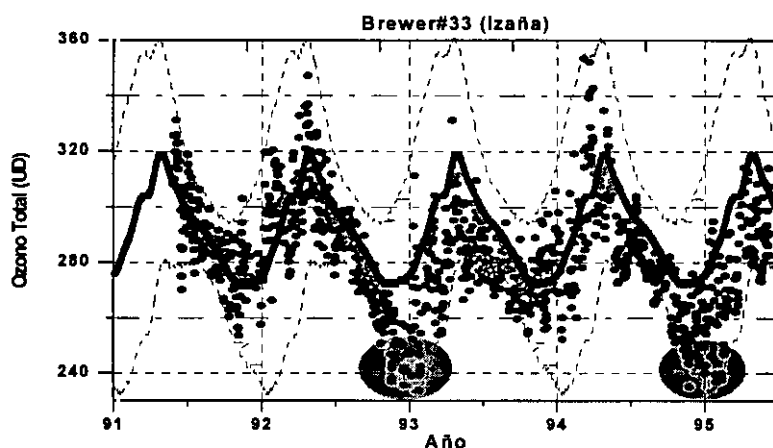


Fig. 3.21. Serie de medias diarias de ozono total en columna, en Izaña, (puntos grises) obtenida con las medidas realizadas con el espectrofotómetro Brewer#33. La línea negra gruesa, es la media "normal", y las dibujadas a trazos, expresan los intervalos de $\pm 2\sigma$. Los círculos grises grandes indican valores "muy bajos" de ozono total.

Una descripción detallada del instrumento TOMS y de la metodología empleada para obtener ozono total mediante la radiación ultravioleta retrodifundida en tierra o en las nubes, se puede encontrar en *Heath et al. (1975)*, *Fleig et al. (1982)* y en *Klenk et al. (1982)*.

El instrumento TOMS ha sido calibrado en numerosas ocasiones frente a espectrofotómetros de referencia en tierra, generalmente un Dobson (*McPeters y Komhyr, 1991*). Estas comparaciones muestran ciertas diferencias que suelen ser, en promedio, menores a un 6%.

El TOMS ha sido utilizado para poder conocer la distribución del ozono a nivel mundial y poder estimar las tendencias del ozono en las diferentes regiones de la Tierra en los últimos 15 años (*Stolarski et al., 1991*). Asimismo, los datos proporcionados por el TOMS han sido utilizados para conocer la distribución y variación del ozono troposférico estimado, en diferentes regiones de la Tierra (*Fishman y Larsen, 1987; Fishman et al., 1990*), donde se supone que existen incrementos importantes y estacionales de ozono troposférico debidos a quema de biomasa y a otras actividades humanas.

La confirmación, oficial y pública, de que la capa de ozono se está deteriorando a nivel mundial, se ha podido obtener hace tan sólo dos años. La tendencia del ozono total sobre Europa, en latitudes medias, muestra una clara disminución, con un $-3.6 \pm 0.8\%$ por década (*Bojkov et al., 1994*). Esta disminución del ozono total alcanza también a regiones subtropicales, como

las islas Canarias, donde según se deduce de la serie de ozono proporcionada por el TOMS, se observa una tendencia negativa de un 2.5% por década, es decir, una disminución de ozono total de unas 8 UD/10 años. Estos resultados concuerdan muy bien con los obtenidos por *Bojkov y Fioletov (1995)*, que muestran una tendencia de ozono total de $-0.5 \pm 0.8\%$ por década sobre el ecuador, y de $-2.4 \pm 1.5\%$ por década sobre el trópico del hemisferio norte. La tendencia sobre los trópicos, está fuertemente afectada por los notablemente bajos valores de ozono registrados en el periodo 1991-1993. Se espera que la tendencia negativa se acentúe tras los datos registrados en el periodo 1993-1995, ya que los bajos valores de ozono medidos en este periodo, han sido semejantes a los del periodo 1991-1993.

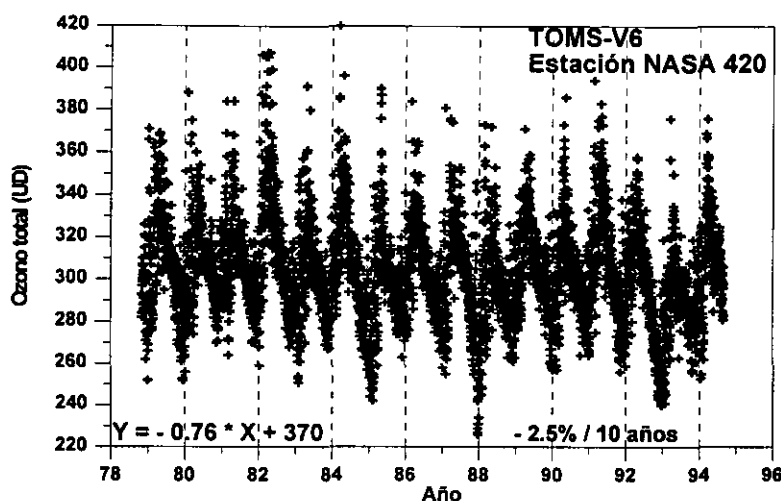


Fig. 3.22. Serie de ozono total en columna en Izaña (Estación 420 de la NASA) obtenida con las medidas realizadas por el instrumento TOMS (NASA) a su paso sobre Izaña.

En este trabajo, lo que nos interesa sobre los datos del TOMS, es realmente la información que pueda proporcionar sobre las variaciones o la distribución del ozono troposférico, y ésta información la obtenemos al comparar la serie de ozono obtenida con el Brewer con la correspondiente al mismo periodo de tiempo, obtenida del TOMS.

En la Fig. 3.23. vemos como las variaciones de ozono son seguidas bastante bien por ambos instrumento, registrando de igual modo los bajos valores correspondientes al invierno del 92-93. Este buen acuerdo entre ambos instrumentos se puede observar también en la Fig. 3.24., donde se han representado los valores obtenidos por el Brewer frente a los obtenidos por el TOMS. Sin embargo, de ambas figuras (Fig. 3.23 y Fig. 3.24) se puede llegar a determinar fácilmente que los valores del TOMS son superiores a los medidos por el Brewer. El valor medio anual deducido de los valores

proporcionados por el Brewer es de 285 UD, y del TOMS, de 295. Es decir el TOMS mide, en promedio, unas 13 UD (4.6%) más que el Brewer.

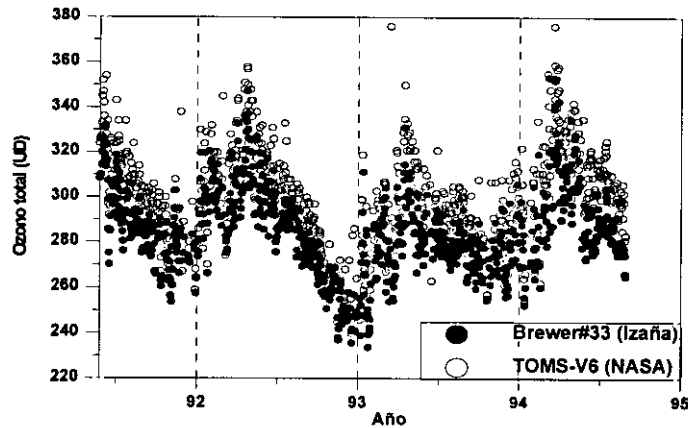


Fig. 3.23. Series de ozono total en columna en Izaña obtenidas con el Brewer#33 y por el TOMS.

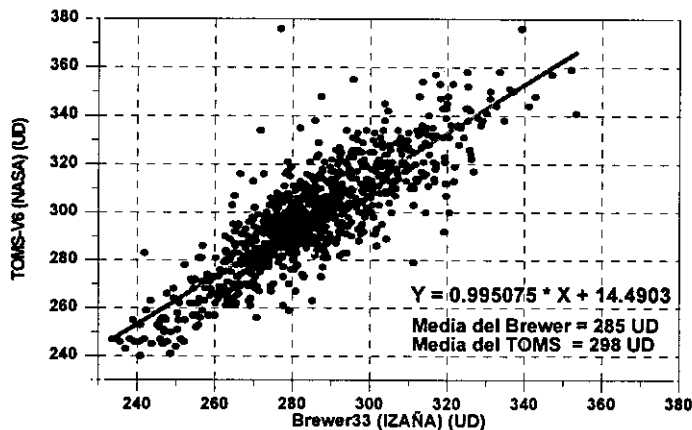


Fig. 3.24. Ozono total medido con el Brewer frente a ozono total medido por el TOMS.

Este hecho podría, en principio, ser explicado de una manera sencilla: El Brewer está situado en el Observatorio de Izaña, a 2400 m s.n.m, por lo que "no mide" los 2.4 primeros kilómetros. El TOMS, por su parte, proporciona medidas que corresponden a celdas de unos 100 km² de extensión, por lo que en el caso de la isla de Tenerife, de menor extensión, está proporcionando valores de ozono integrados hasta el nivel del mar. El ozono integrado en los primeros 2400 metros podría explicar esta diferencia entre el Brewer y el TOMS. *McPeters y Komhyr (1991)*, informaron de diferencias similares encontradas entre el Dobson de la estación de Mauna-Loa (Hawaii), también situado a gran altura sobre una isla, y el TOMS, precisamente en campañas de

calibración de éste último, achacando las diferencias encontradas, al hecho mencionado anteriormente.

Sin embargo, al calcular las diferencias porcentuales de las medidas de ozono del TOMS menos las del Brewer, que aparecen representadas en la Fig. 3.25., observamos que estas diferencias muestran una variación estacional, siendo máximas en verano y mínimas en invierno. Este hecho resulta sorprendente e inesperado, y del mismo se pueden extraer dos posibles explicaciones muy interesante, que seguramente se complementan:

1. El TOMS no puede medir la cantidad de ozono que hay bajo las nubes, y cuando "considera", por medio de un coeficiente de reflectividad que mide, que la radiación ultravioleta que está recibiendo procede de la reflexión por una nube, añade a la cantidad de ozono medida por la radiación retrodifundida recibida, una cantidad estimada del ozono integrado desde el tope de la nube hasta el suelo (*Thompson et al., 1993*). Para hacer esto, supone una distribución latitudinal de la altura de las nubes, por zonas y para todo el año. En el caso de la región subtropical, supone que las nubes se encuentran a unos 4.5 km de altitud, lo que es totalmente erróneo, ya que en estas regiones suelen dominar los estratocúmulos situados entre 1000 y 1800 metros de altura, tal y como hemos visto en el capítulo 2. Por lo tanto, el TOMS está sobreestimando la cantidad de ozono en estas latitudes, de una forma sistemática. Por otro lado, la situación empeora en verano, cuando en esta región, el manto de estratocúmulos se hace más extenso, constante, persistente (mayor reflectividad por efecto de las nubes, y durante más tiempo), y alcanza el mínimo de altitud, situándose el mar de nubes entre 800 y 1000 m s.n.m. Por tanto, en verano, el error de sobreestimación de la cantidad de ozono es máximo, siguiendo la misma variación anual que las diferencias de ozono TOMS-Brewer.

Este hecho puede explicar parte de las diferencias TOMS-Brewer encontradas, pero no todas.

2. La segunda explicación está relacionada con el ozono troposférico. En verano, y tal y como veremos en el capítulo 5, la troposfera en general, muestra un contenido de ozono mucho mayor que en el resto del año, y esta circunstancia se produce también el intervalo de 0 a 2.4 km. Además, en esta época del año, la capa de mezcla presenta un espesor menor, ya que la inversión de temperatura se sitúa en niveles más bajos, tal y como vimos en el capítulo 2, y es precisamente en la capa de mezcla donde, tal y como veremos más adelante, se producen los procesos de destrucción del ozono. Por tanto, en el intervalo 0-2.4km tenemos en verano una atmósfera más "cargada" de ozono, que no es detectada por el Brewer, pero sí medida por el TOMS. Tal y como se puede apreciar en la Fig.5.18. (capítulo 5), la variación anual del contenido de ozono en la capa de atmósfera limitada por el nivel del mar y los 2.4 km de altitud, sigue exactamente la evolución de las diferencias de ozono entre el TOMS y el Brewer. Por tanto, la variación estacional del contenido de ozono en la troposfera baja puede explicar una parte de dichas diferencias.

Las medidas de ozono total obtenidas a partir del espectrofotómetro Brewer serán tenidas en cuenta en la "validación" de los ozonosondeos y para comprobar que las variaciones experimentadas por el ozono troposférico pueden llegar a afectar al contenido total de ozono en toda la columna atmosférica.

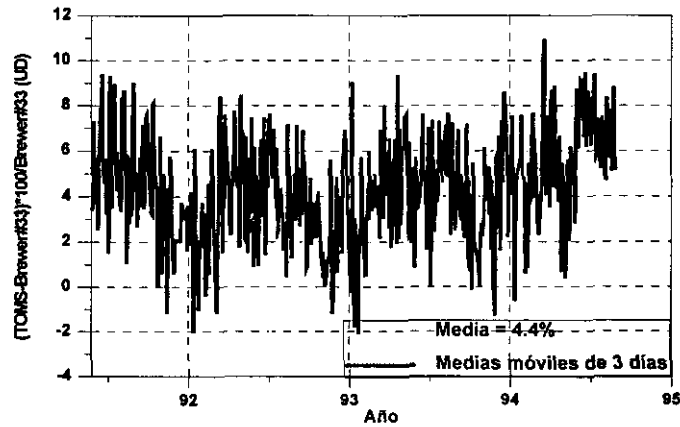


Fig. 3.25. Media móviles de 3 días de las diferencias porcentuales entre el ozono medido por el TOMS y el Brewer ($((\text{TOMS}-\text{Brewer}) \cdot 100 / \text{Brewer})$).

Capítulo 4

El ozono superficial

*"False facts are highly injurious to the progress of the science,
for they often endure long;
but false views, if supported by some evidence, do little harm,
for every one takes a salutary pleasure in proving their falseness".*

*Charles Darwing
The Origin of Man, Chap.6.*

4.1. Introducción.

El ozono superficial es aquél que se mide junto al suelo y es el que mejor está estudiado en la actualidad, tanto por el número de estaciones existentes a lo largo de mundo como por la apreciable cantidad de medidas de diferentes variables y componentes, relacionados con él, que permiten una excelente documentación de los procesos de creación/destrucción de ozono superficial que tienen lugar. Las variables más importantes son las meteorológicas, como la temperatura, la humedad, la presión, la dirección y la velocidad del viento, etc., y todas aquellas que nos proporcionen información sobre las características del terreno circundante (tipo, rugosidad, topografía, etc.).

Los componentes que están íntimamente ligados a la posible creación/destrucción de ozono son los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2 , PAN, NO_x , NO_y , etc.), los hidrocarburos no metánicos (HNMC como pentano, etano, butano, etc.) y el monóxido de carbono. Por último, cabe destacar la acción decisiva que ejerce la radiación solar en el rango visible, permitiendo las diferentes fotodisociaciones del ozono y de los componentes relacionados con él, que básicamente están recogidas en el apéndice 1. Toda esta información permite conocer de una manera más o menos detallada las diferentes fuentes y sumideros del ozono medido en un lugar.

El ozono superficial ocupa hoy día un papel muy destacado en los programas de vigilancia atmosférica en el mundo, incluso por delante del dióxido de carbono, y esto es debido básicamente a dos razones: En primer lugar a que el ozono es un potente regulador de la capacidad oxidante de la troposfera (Logan, 1985; Thompson, 1992), pudiendo llegar a causar graves daños en la vegetación (Horváth, 1985; Guderian et al., 1985) e importantes problemas en la salud pública, como por ejemplo ocurrió en los episodios de "smog" fotoquímico de Los Angeles (USA) (Tiao et al., 1975) o como está sucediendo actualmente en la ciudad de México D.F. En segundo lugar, en los últimos años se ha demostrado que juega un papel muy importante como gas de efecto invernadero, por su fuerte absorción en el infrarrojo (ver el espectro de absorción del ozono en la región infrarroja en el apéndice A), superior a la ejercida por el dióxido de carbono, principalmente en verano, en determinadas

regiones de la Tierra que se encuentran fuertemente contaminadas (Mitchel, 1989; Mohnen et al., 1993), como pueden ser Europa y Norte América.

Sin embargo, el ozono a nivel de superficie no parece ser el más interesante de medir, salvo para el análisis de episodios de contaminación. En efecto, si por ejemplo nos atenemos a su carácter de gas de efecto invernadero, un incremento en ozono superficial probablemente tendrá una incidencia mínima sobre el efecto invernadero, mientras que un incremento de un 25% del ozono troposférico (el integrado desde la superficie de la Tierra hasta la tropopausa) añadiría 0.2 Wm^{-2} al calentamiento por efecto invernadero. Bajo un punto de vista fotoquímico, muchos de los procesos de producción de ozono están teniendo lugar en la troposfera libre (Mohnen et al., 1993), y cada vez con mayor intensidad, debido a que la alta y media troposfera está también siendo contaminada con precursores de ozono como los NO_x . Los procesos fotoquímicos que tienen lugar junto al suelo están influenciados, en muchas ocasiones, por focos de contaminación que se encuentran demasiado próximos, por lo que los resultados obtenidos a nivel de superficie, no pueden ser extrapolados a regiones remotas. Las tendencias de ozono superficial no tienen por qué ser las mismas que las que se registren en la troposfera libre, ni tampoco los procesos fotoquímicos que controlan la producción y la destrucción del ozono.

En cambio, el ozono superficial es crucial para entender la distribución mundial y los fenómenos fotoquímicos y de transporte que tienen lugar en la atmósfera. Esta aparente contradicción se explica rápidamente si tenemos en cuenta que existen claras y grandes limitaciones de tipo económico y también técnico para poder disponer de una red mundial mínimamente densa de perfiles verticales de ozono. Por lo tanto, una red de ozono superficial suficientemente densa y razonablemente distribuida en todo el planeta, proporciona una información limitada, pero tremendamente, útil para poder obtener estimaciones sobre la contribución del ozono como fotooxidante y como gas de efecto invernadero y su evolución a lo largo de los años.

El ozono es un gas con una vida media relativamente corta, y que presenta una gran variabilidad tanto en su distribución temporal como espacial, y está presente en múltiples y complicadas reacciones en las que se producen tanto creación como destrucción del mismo. Todas estas circunstancias, hace que resulte realmente difícil realizar estimaciones globales sobre tendencias promedio.

4.2. Descripción de la instrumentación utilizada.

Existen diferentes técnicas para medir ozono superficial, entre las que cabe destacar las siguientes:

* Electroquímica, en la cual, el ozono se determina a partir de las reacciones de oxidación-reducción del aire que se hace pasar a través de una disolución con IK. Esta técnica, aunque es muy antigua y adolece de

importantes defectos, es empleada por las sondas electroquímicas tipo ECC para la determinación de perfiles verticales de ozono mediante globos por razones económicas y de sencillez técnica. Esta técnica es ampliamente descrita en el capítulo 5.

* Quimioluminiscencia, basado en una reacción del ozono con el etileno (C_2H_4) o con el NO, que generan una radiación en la región azul o roja del espectro, respectivamente, que es medida mediante un fotomultiplicador. El hecho de tener que conocer exactamente las concentraciones de los componentes que participan en la reacción química, hace que sea menos exacta que la técnica de absorción de UV.

* Absorción en ultravioleta (UV), que es descrita detalladamente a continuación por ser la técnica empleada en el Observatorio de Izaña.

De las tres técnicas anteriores, la que se utiliza actualmente en las estaciones de tierra que requieran un alto nivel de precisión y exactitud y ciertas garantías de proporcionar calibraciones absolutas, es la basada en la técnica de absorción ultravioleta. Esta técnica es la elegida por las estaciones VAM, y la recomendada por los Centros de Control de Calidad para estaciones VAM (Gaw Quality Assurance/Science Activity Center) de la OMM.

La técnica de absorción en ultravioleta se basa, como indica su nombre, en la absorción que la molécula de ozono realiza en la radiación UV de una determinada longitud de onda, por tanto el fundamento físico se basa en la ley de Lambert-Beer, que relaciona la concentración de ozono con la intensidad de radiación medida:

$$I = I_0 e^{-L c \alpha} \quad (4.1)$$

Donde:

I = Intensidad de la radiación después de atravesar la célula de absorción.

I_0 = Intensidad de la radiación en ausencia de ozono en la célula de absorción.

α = Coeficiente de absorción del ozono ($308 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (STP)).

L = Longitud del camino óptico en cm.

C = Concentración de la muestra en ppmv, que es nuestra incógnita.

Resolviendo la anterior ecuación, y realizando las correcciones de presión y temperatura, obtenemos:

$$C = \frac{10^6 P_0 T}{1 P T_0 \alpha} \ln \frac{I_0}{I} \quad (4.2)$$

Donde:

P_0 = Presión estándar (1 atm).

P = Presión de la muestra de gas en la célula de absorción (algo superior a la presión del laboratorio por efecto de aspiración del aire por la bomba).

T_0 = Temperatura estándar (273 K).

T = Temperatura del gas de muestra en la célula de absorción (K).
Generalmente, unos 10-12 K superior a la temperatura del laboratorio por calentamiento del instrumento.

El fotómetro de UV está constituido por tres subsistemas: óptico, neumático y electrónico. En la fig. 3.1 se muestra un esquema de un analizador de absorción UV del tipo Dasibi.

El sistema óptico consiste básicamente en:

- Una lámpara de vapor de mercurio de baja presión y cátodo frío que genera una radiación UV, centrada en un 92% alrededor de 253.7 nm.
- Dos detectores (D1 y D2) que consisten en un fotodiodo de vacío de Cesio-Teluro con una respuesta espectral (99.5%) en la longitud de onda de la radiación emitida por la lámpara de mercurio.
- Una célula de absorción donde es introducida la muestra.

La parte neumática consiste en:

- Una bomba que hace aspirar el aire ambiente en el interior del equipo a un flujo constante.
- Una válvula solenoide de teflón controlada electrónicamente que conmutándose periódicamente hace pasar el aire muestreado, bien directamente a la célula de absorción, o bien a través de un filtro destructor de ozono, antes de ser enviada a la célula de absorción. El filtro destructor de ozono, conocido como "scrubber", es un conversor catalítico de dióxido de manganeso (MnO_2) que destruye el ozono convirtiéndolo en oxígeno diatómico.

El subsistema electrónico consiste en:

- Dos electrómetros (E1 y E2) conversores de energía eléctrica en impulsos (frecuencia).
- Dos contadores (C1 y C2) que cuentan el número de impulsos proporcionados por los electrómetros, que son proporcionales a la intensidad de la radiación.
- Un barotransmisor y un termómetro con sus correspondientes tarjetas electrónicas para corregir los datos de ozono por presión y temperatura (solamente en los modelos 1008).
- Una tarjeta electrónica que efectúa todos los cálculos, proporcionando la concentración de ozono en ppmv en un

pequeño visor del equipo y mediante una salida analógica de tensión.

Hay que resaltar el hecho de que dada la naturaleza del ozono, que se destruye casi inmediatamente con cualquier superficie, todas aquellas partes del sistema, como tubos, electroválvulas, etc., que estén en contacto con el aire que se pretende medir, deben estar hechos de teflón o mylar (poliesterato de etilenglicol), ya que ambos materiales son inertes al ozono (Aldaz, 1969).

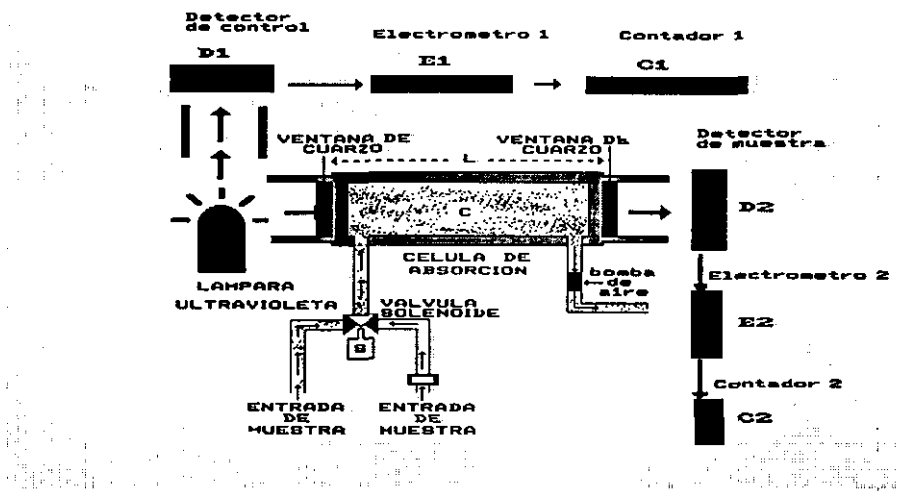


Fig. 4.1. Esquema de un analizador de absorción de UV tipo Dasibi.

La ecuación 4.2 expresa el fundamento físico en el que se basa un analizador de ozono por absorción en UV, pero ¿cómo mide realmente? ¿qué aproximaciones realiza el equipo?

El proceso de medida es algo más complicado de lo que parece en un principio, por cuanto el instrumento debe medir de forma muy exacta la radiación en los dos ciclos de medida, minimizando las posibles inestabilidades de la fuente (lámpara) y las posibles interferencias ópticas internas. Este proceso es el siguiente: Si consideramos un tiempo $t=0$, los contadores de control (C1) y de muestra (C2), son puestos a cero, estando la válvula solenoide en estado de reposo, por lo que la muestra atraviesa el "scrubber" antes de entrar en la célula de absorción. Desde $t=0$ hasta $t=5$ seg., el aire ambiente (libre de ozono) recorre la célula de absorción, y al final este periodo, los contadores C1 y C2 se activan, hasta que en un tiempo $t=T1$, el contador C2 alcanza un valor preseleccionado denominado SPAN (que en los equipos actuales suele ser 308). Naturalmente el tiempo $T1$ es variable y dependerá de si la lámpara está más o menos gastada (intensidad de la misma) o de la suciedad de la célula o de los espejos interiores. En $t=T1+5$ segundos, los contadores se ponen en posición de descontar y la válvula se activa durante

los siguientes 5 segundos, por lo que la muestra llega directamente a la célula de absorción con todo su contenido de ozono. En $t=10+T1$, los contadores C1 y C2 comienzan a descontar hasta que al cabo de un tiempo T2, el contador C2 alcanza el valor 0, en cuyo instante ambos se detienen. De esta manera se termina un ciclo de medida, iniciándose el siguiente con aire sin ozono de nuevo. De este modo nos aseguramos que la cantidad de radiación incidente en la célula de absorción, en el ciclo de referencia (sin ozono) y en el ciclo de muestreo (aire ambiente) sea exactamente la misma, evitando de este modo cualquier inestabilidad de la lámpara.

El procedimiento de cálculo del ozono en todo este proceso es el siguiente: En el primer ciclo, en el que se introduce aire sin ozono en la célula de absorción, el detector medirá una radiación instantánea i_0 , y teniendo en cuenta que el número de pulsos medidos por el contador de control C2 es directamente proporcional a la radiación emitida por la lámpara de UV, la radiación total recibida será:

$$I_0 = \int_0^{T1} i_0 dt = \text{SPAN} \quad (4.3)$$

En el segundo ciclo, en el que se introduce aire ambiente en la célula de absorción, y por lo tanto con ozono que absorberá parte de la radiación inicial, la intensidad instantánea medida, i , será menor que i_0 , siendo la intensidad total en el intervalo de tiempo T2:

$$I = \int_0^{T2} i dt = N \quad (4.4)$$

La diferencia de la intensidad medida en el ciclo 1 (sin ozono) y en el ciclo 2 (con ozono), nos dará la intensidad absorbida por el ozono (I_{abs}), y dado que la frecuencia de la señal (los pulsos) proporcionada por el electrómetro es proporcional a la intensidad de la radiación, podemos reescribir la ley de Lambert-Beer, utilizando el número de cuentas:

$$I_{abs} = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-I_0 \alpha}) = \text{SPAN} (1 - e^{-I_0 \alpha}),$$

donde I_{abs} , viene dado por la diferencia de pulsos en los dos ciclos proporcionado por el instrumento.

Pero como sabemos que

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots + \frac{1}{(n-1)!}x^{n-1}$$

$$\text{Si } x \rightarrow 0 \Rightarrow e^x \cong 1 + x$$

y como c , es muy pequeña para concentraciones menores de 1 ppmv, se puede realizar esta aproximación, con un error menor de 1%.

Tendremos, despejando C:

$$C = \frac{\text{Lectura instrumental}}{\text{SPAN } I \alpha}$$

Como vemos, la lectura de pulsos es directamente proporcional a la concentración, y que la constante de proporcionalidad viene dada por (SPAN I α), es decir, del coeficiente de absorción del ozono para una longitud de onda dada, que es una constante molecular fija, de la longitud del camino óptico, también fijo, y del número de SPAN que es una constante ajustada electrónicamente. Si calculamos el SPAN de tal manera que:

$$\text{SPAN} \propto I = 10^6$$

tendremos que el instrumento estará proporcionando una lectura de ozono directamente en ppmv. Naturalmente, esto sería para condiciones estándar, si operamos con una presión P (hPa) y una temperatura T (K), el SPAN quedaría de la forma siguiente:

$$\text{SPAN}(\text{ambiente}) = \text{SPAN}(\text{STP}) \frac{1000}{P} \frac{273}{T}$$

El límite de detección de estos instrumentos es de 1 ppbv, aunque en nuestro caso, este parámetro no es en absoluto crítico pues el rango normal de medidas es de 30-60 ppbv. La precisión es de un 2.5%, por lo que para la concentración media de Izaña (unas 45 ppbv), representa aproximadamente 1 ppbv. El error instrumental es de ± 1 ppbv, por lo que la exactitud que se puede conseguir al final del proceso, teniendo en cuenta el error instrumental y de adquisición, y los errores cometidos en las calibraciones y correcciones por ceros y "offset", es de un 5%, es decir, de aproximadamente 2 ppbv (en el rango de 45 ppbv).

En el Observatorio de Izaña operan tres instrumentos Dasibi diferentes. el más antiguo un 1003-AH no incorpora sensores de presión y temperatura, por lo que no corrige automáticamente los valores por P y T. Esta característica, es fundamental a la hora de explicar la no incorporación a la serie histórica de ozono, los datos del periodo 1984-87, circunstancia que es analizada en la pregunta 4.4 de este capítulo. Actualmente el Dasibi 1003-AH es utilizado para realizar medidas continuas de ozono superficial en la estación de Santa Cruz de Tenerife, y para chequear las ozonosondas que son "voladas" desde esa misma estación (ver capítulo 5).

Desde mayo de 1987, se utiliza un Dasibi-1008-AH para realizar las medidas continuas de ozono en el Observatorio de Izaña. Este equipo incorpora sondas de temperatura y presión con las que corrige automáticamente los datos. Desde 1984 y hasta principios de 1993, los equipos estaban conectados a un sistema de adquisición Hewlett-Packard (HP) que almacenaba datos cada media hora, junto con su correspondiente desviación estándar, en cinta. A partir de principios de 1992, y en paralelo con el sistema HP, se implantó un nuevo sistema de adquisición basado en un ordenador AT convencional al que se le instaló una tarjeta analógica/digital de 12 bits y 16 canales y una tarjeta controladora de relays. Desde entonces, el muestreo se realiza cada milisegundo y se graba un valor medio cada 10 minutos, junto con la correspondiente desviación estándar, en un fichero diario. La tarjeta controladora de relays activa y desactiva diariamente una

electroválvula, a unos tiempos determinados, permitiendo de este modo que el aire circule durante un intervalo de tiempo determinado (10 minutos) por un filtro de carbón activado antes de ser analizado, que destruye por completo el ozono, obteniendo de esta manera, un "cero" diario del equipo, esencial para corregir los datos de posibles derivas instrumentales y "offset".

Un Dasibi-1008-RS que incorpora además un generador de ozono interno, capaz de alimentar dos equipos, se utiliza exclusivamente como patrón interno. Este equipo jamás ha medido aire ambiente y solo se ha utilizado para realizar calibraciones multipunto (a varias concentraciones generadas de ozono, que suelen ir desde 0 a 150 ppbv) de los otros dos Dasibi del Observatorio y algún otro perteneciente a la Universidad de la Laguna, por lo que se puede decir que es el instrumento patrón en Canarias. Este equipo fue calibrado en Febrero de 1993 frente al patrón de NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration - Boulder, USA), que a su vez está calibrado frente al patrón de NIST (National Institute for Standards and Technology - Gaithersburg-Maryland, USA, que es el antiguo NBS).

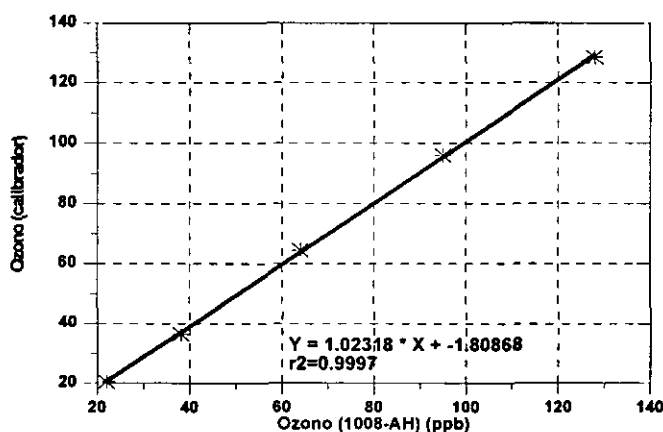


Fig. 4.2. Recta de ajuste de la calibración del Dasibi-1008-AH frente al estándar interno.

El Dasibi-1008-AH fue calibrado frente a un patrón alemán en 1987, justo antes de ser instalado definitivamente en el Observatorio. En el periodo comprendido entre Julio y Septiembre de 1990, éste equipo estuvo midiendo simultáneamente con un Dasibi-1108-RS de la Universidad de La Laguna (*Díaz et al., 1991*), que a su vez había sido calibrado recientemente frente al patrón de NOAA. Los resultados mostraron que las diferencias entre ambos instrumentos eran menores de 1.5 ppbv. A partir de Febrero de 1993, el Dasibi-1008-AH es calibrado regularmente (cada 2 ó 3 meses) frente al patrón de Izaña, mostrando diferencias menores a ± 1 ppbv, por lo que podemos afirmar que este instrumento se ha mantenido perfectamente calibrado desde 1987 hasta la actualidad, no habiendo sido necesario, por lo tanto, realizar correcciones en la serie de datos.

En la figura 4.2 se muestra el ajuste a una recta por mínimos cuadrados de las medidas realizadas por el Dasibi-1008-AH y el patrón interno de Izaña, en una de las últimas calibraciones rutinarias realizadas en el Observatorio.

En las calibraciones y chequeos de los equipos, se controla el correcto funcionamiento de los sensores de presión y temperatura, básicos para la reducción de los datos de ozono.

4.3. Descripción de los datos.

Los datos brutos promedios de 30 minutos (Mayo-87 - Julio-93) o de 10 minutos (a partir de Julio-93) son depurados de posibles fallos instrumentales y de posible contaminación local debida a manipulaciones, reparaciones, etc. de los instrumentos, mediante un software de depuración que elimina los datos según una serie de criterios establecidos en el Observatorio. Estos criterios son:

1. Que la desviación estándar, asociada al valor medio, no sobrepase un valor determinado.
2. Que los valores medios estén en un rango de medida considerado normal.
3. Que los ceros instrumentales correspondientes al periodo que se analiza sean correctos.
4. Aquellos criterios subjetivos que se adopten en base a la información proporcionada por los observadores, que permita sospechar que los datos puedan estar afectados por funcionamiento defectuoso del instrumento o por contaminación de tipo local. Con esta información, los datos dudosos son rechazados en el proceso de depuración, aunque siempre se conservan los datos originales, por si posteriormente se cree necesario un reanálisis de los mismos, con nuevos criterios.

Posteriormente, los datos son evaluados, corrigiéndolos del "cero" instrumental diario. El cero que se aplica a cada dato, es el interpolado de un ajuste lineal entre dos ceros consecutivos que se hayan realizado antes y después de cada medida. Los ceros suelen ser muy estables, no observándose por lo general variaciones mayores de 1.5 ppbv en todo un mes.

Finalmente, y si es necesario (si se observara una deriva instrumental importante), son corregidos por las calibraciones realizadas respecto al estándar interno.

Una vez que se tienen los datos depurados y evaluados, se calculan los valores medios horarios, el promedio total (00-24 horas), el promedio nocturno (00-08 horas TMG y 20-24 horas TMG del día anterior), el promedio diurno (08-20 horas TMG). Todos estos valores promedios se graban en ficheros históricos conjuntamente con la desviación estándar correspondiente (σ). Asimismo, se ha calculado el valor promedio de las desviaciones estándar asociadas a los valores promedios semihorarios o a los promedios de 10

minutos, y se le ha denominado (**sigma-2**). También se determinan y graban en los mismos ficheros, los valores máximos y mínimos diarios con sus correspondientes horas de ocurrencia para los tres periodos anteriores. Esta información, correspondiente al periodo Mayo-1987 - Mayo-1995, constituye la base de datos de ozono superficial que se utilizará en esta tesis.

Uno de los problemas más importantes en una estación base como la de Izaña, y que ocupa un elevado porcentaje del tiempo de trabajo, es el de las calibraciones, chequeos y mantenimiento, en definitiva, de un sistema de control de calidad que permita conseguir una base de datos depurada y evaluada, que sea consistente con patrones de referencia internacional. Esta preocupación se explica si tenemos en cuenta el ritmo de crecimiento del ozono troposférico que actualmente se está registrando en numerosas estaciones. Este crecimiento se encuentra en el rango de 0.6% - 2% anual para las estaciones alemanas (altamente perturbadas con la creciente contaminación del continente), de Hohenpeissenberg, Wank y Zugspitze (*Kley et al., 1993*) o de casi un 0.8% anual para las estaciones de vigilancia atmosférica (estaciones base) americanas, de Mauna-Loa (Hawaii) y Barrow (Alaska) (*Oltmans, et al., 1989*). Esto representa para estas últimas, unas 0.3 ppbv/año (3 ppbv en una década). Si tenemos en cuenta que la exactitud de nuestras medidas está afectada por un error de un 5% (2 ppbv), tal y como vimos anteriormente, esto significa que se necesitarían al menos diez años de medidas cuidadosas y perfectamente calibradas, para detectar dicha tendencia del ozono troposférico superficial.

Si definimos el "porcentaje de datos buenos" proporcionados por una estación como:

$$\left(\frac{\text{No. de datos horarios válidos}}{\text{No. de horas de medida}} \right) \times 100,$$

para la estación de Izaña, este valor es superior a un 93%, cuando el objetivo que marcan los centros de control de calidad para las estaciones base de vigilancia atmosférica, es de un 90%.

4.4. Selección de los datos.

4.4.1. Periodo de medida.

En primer lugar, habría que puntualizar que la serie de ozono superficial arranca realmente en Junio de 1984, fecha en la que se instaló el Dasibi-1003-AH en el observatorio de Izaña. Sin embargo, para este trabajo se ha decidido no incluir los datos del periodo 1984-1987 por las razones siguientes:

1. El Dasibi-1003-AH no tiene incorporado sensores de temperatura y presión. Teniendo en cuenta que las reducciones de los datos de ozono por presión son realmente importantes en Izaña, ya que la presión media de la estación es de 770 hPa (75% de la presión a nivel del mar), los responsables de la estación por aquellas fechas decidieron simular, las medidas modificando

el SPAN del instrumento, en varias ocasiones, hasta conseguir unos datos "suficientemente ajustados", o multiplicar los resultados de las medidas por un factor, en otras ocasiones. Esta serie de decisiones erróneas ha provocado que los datos se encuentren afectados de unos errores superiores a los deseados, que son además de muy difícil estimación, ya que la documentación sobre todos los cambios realizados no está completa y es a veces contradictoria.

2. El Dasibi-1003-AH experimentó numerosas averías en el periodo Junio-84 a Mayo-87, estando inoperativo en los siguientes periodos:

- Junio-85 a Octubre-85.
- Noviembre-85 a Mayo-87.

Por lo tanto, el periodo de medidas que se ha utilizado en este trabajo abarca desde Mayo-1987 hasta Mayo-1995.

4.4.2. Datos utilizados en este trabajo.

En segundo lugar, es necesario especificar qué tipo de datos son los que se utilizan en el trabajo y por qué se realiza esta elección. La parte más importante del estudio se realiza con valores medios del periodo nocturno, y tan solo se utilizan valores horarios en el análisis mensual de los perfiles diarios de ozono.

Aunque el objetivo de este trabajo no es el estudio de fenómenos y procesos locales, sí es necesario realizar previamente un detallado análisis de las posibles influencias e interferencias que estos fenómenos puedan ejercer sobre los valores representativos de troposfera libre. Es fácil de entender que un correcto análisis de los procesos de transporte de largo recorrido, principal objetivo de este trabajo, sólo es posible una vez que se hayan filtrado aquellas variaciones correspondientes a escalas temporales y espaciales más pequeñas. Por este motivo, se decidió introducir en el capítulo 3 una extensa documentación sobre los resultados de las medidas de otros componentes que están directa o indirectamente relacionados con el ozono superficial, y con sus variaciones en diferentes escalas de tiempo espacio temporales.

Aunque la estación de Izaña se encuentre a una altitud considerable y la existencia de una potente inversión de temperatura bajo el nivel de la estación la sitúa por encima de la capa de mezcla la mayor parte del año, asegurando las "condiciones de fondo" (capítulo 2), es lógico pensar que pueda estar sometida, en determinados momentos, a la influencia de masas de aire de carácter local, potencialmente contaminadas antrópica y biogénicamente. El calentamiento de las laderas que rodean la montaña de Izaña, producido por la radiación solar durante el día, activa una brisa de montaña con aire ascendente procedente de zonas más bajas donde el aire ha interactuando tanto con la superficie vegetal que rodea toda la isla, como con fuentes antrópicas, que prácticamente se limitan a la contaminación producida por los vehículos. Como se puede ver en las Fig. 4.11. a,b,c,d,e,f,g y h, al medio día, se produce un incremento de la tensión de vapor y un decrecimiento del ozono, coincidente con la llegada a la estación de masas de aire de niveles más bajos.

Debido a esta circulación local, las concentraciones de NO y NO_x al mediodía son del orden de centenares de pptv, en promedios de 10 minutos, siendo durante la noche de aproximadamente 20 pptv. Las concentraciones de isopreno, quizás sean las que mejor reflejen la influencia de la capa de mezcla, por cuanto ésta está especialmente afectada por la masa vegetal, y el isopreno es emitido casi exclusivamente por las plantas. Mientras que los valores de isopreno son relativamente altos al mediodía, por la noche, permanecen bajo el límite de detección de 1 pptv. La influencia de la brisa de montaña puede ser también detectada con los valores de dióxido de carbono, que muestran unos valores muy estables y con pequeñas desviaciones estándar durante la noche (próximas al ruido instrumental), mientras que presenta concentraciones mucho menores, a las que se encuentran asociadas desviaciones estándar relativamente grandes, durante el mediodía, debido a la absorción que dicho componente ejerce en el aire que está en contacto con la masa vegetal de niveles más bajos (*Cuevas et al., 1991*). La variabilidad experimentada en las concentraciones de los diferentes componentes durante la mañana, desaparece rápidamente al atardecer y más concretamente a la puesta del sol. Este hecho se puede atribuir a varias causas que están relacionadas entre sí:

1. Las brisas de montaña ascendentes dejan de actuar, activándose en este momento una circulación local descendente con vientos catabáticos, por lo que se establece una circulación de masas de aire procedentes de niveles superiores y por tanto representativas de la troposfera libre.

2. Las posibles "roturas" de la inversión de temperatura que podrían tener lugar al mediodía debido al calentamiento de las laderas y a posibles fenómenos convectivos, y que pueden ser responsables de la llegada de masas de aire ligeramente contaminadas tanto antrópica como biogénicamente, desaparecen durante la noche.

3. La posible elevación en altura de la inversión de temperatura al nivel de Izaña (este fenómeno tan solo se suele dar en invierno), pudiendo quedar la estación, entonces, en la parte superior de la capa de mezcla, es minimizada por la noche, durante la cual, la inversión de temperatura experimenta un descenso en altura, alcanzando los niveles más bajos del día.

No obstante, hay que establecer un criterio objetivo que permita conocer cuándo estamos midiendo bajo "condiciones de fondo" y cuándo no. La variabilidad de los valores de ozono no puede ser por sí misma el parámetro de selección, ya que se sabe que incluso en la troposfera libre las variaciones de ozono pueden ser muy grandes en intervalos de tiempo cortos, tal y como veremos en el capítulo correspondiente a procesos de transporte, y tampoco parece razonable, en este caso, elegir el mismo componente objeto de estudio como criterio de selección. El mejor parámetro de selección es sin duda la desviación estándar del dióxido de carbono. Tras varios años de experiencia, se ha llegado a determinar que este parámetro muestra un valor próximo al ruido instrumental (asegurando de este modo que medimos aire representativo de la troposfera libre) en el periodo de tiempo que va desde las 08 a las 20 horas como valor medio anual, y con pequeñas variaciones a lo largo del año,

acopladas, naturalmente, a las horas de la salida y la puesta del sol. Como la isla se encuentra absolutamente despoblada a partir de los 1000 metros de altitud, y por la noche es muy poco probable la circulación de vehículos por las carreteras de la cumbre, podemos asegurar que en la mayor parte de las ocasiones no existe tampoco contaminación local. Por lo tanto, y como criterio general para todos los componentes gaseosos medidos en la estación de Izaña, como el metano, el dióxido de carbono, el ozono, los hidrocarburos no metánicos, los NO_2 y NO , el monóxido de carbono y el peroxiacetilnitrato, así como para los diferentes aerosoles captados con filtros, se considera el periodo de las 20:00 a las 08:00 horas TMG como el representativo de la troposfera libre, aunque a veces este criterio sea demasiado restrictivo. Por ello en este estudio, los datos medios diarios de ozono superficial corresponderán exclusivamente a ese periodo de tiempo. Se hace notar que, en realidad, el valor medio nocturno de un día corresponderá a la media de las primeras 8 horas de ese día y a las 4 últimas del día anterior.

4.4.3. Análisis de las diferencias entre los valores diurnos y los nocturnos.

Analizando los datos diurnos, nos damos cuenta de que éstos son, en su inmensa mayoría, menores a los nocturnos, y en muchas ocasiones estas diferencias pueden estar comprendidas entre 10 y 20 ppbv. En la Fig.4.3. se observa que la serie de las diferencias de los valores medios nocturnos respecto a los diurnos tiene un carácter estacional, con valores máximos en verano y mínimos en invierno. Como valor estadístico medio anual tenemos 2 ppbv, aunque en gran parte del año este valor medio es muy superior. Este hecho tiene una explicación sencilla.

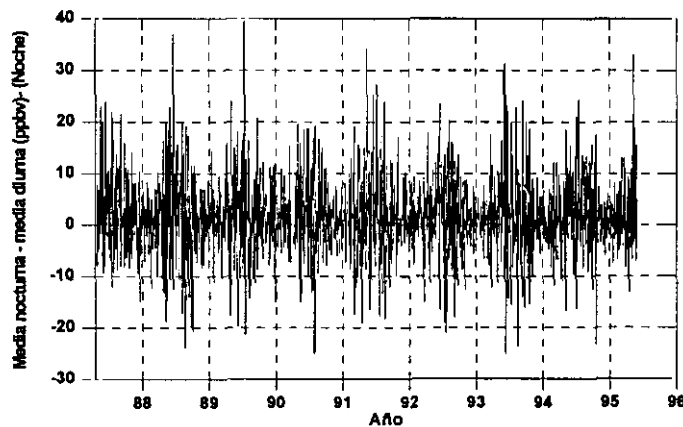


Fig. 4.3. Serie total de las diferencias entre los valores medios nocturnos y diurnos en ppbv.

En principio, cabría esperar que por la mañana, y dados los altísimos índices de radiación medidos en la estación, se produjesen fenómenos de producción fotoquímica local, pero teniendo en cuenta las concentraciones

medidas para los diferentes precursores, como los NMHC y los NO_x , podemos concluir que la posible producción fotoquímica, sería prácticamente despreciable, no compensando la destrucción del ozono por deposición seca (téngase en cuenta que el terreno es muy rugoso) durante el régimen de brisas ascendente. El hecho de que a la estación llegue aire de niveles más bajos, también explica que se registre una disminución en la concentración de ozono, por dos circunstancias importantes, además de la causada por la deposición seca:

1. Generalmente el aire de niveles inferiores tiene una concentración menor de ozono.

2. El aire de niveles inferiores contiene mayor vapor de agua, y es clara la correlación negativa entre el ozono superficial y la tensión de vapor, debido a la deposición húmeda y a las complejas reacciones con los radicales OH.

Por el contrario, por la noche, es habitual la subsidencia de masas de aire. Por lo tanto, en este periodo de tiempo, medimos aire más rico en ozono y más seco, propio de niveles superiores.

Estos hechos explican que los valores nocturnos, representativos de la troposfera libre sean superiores a los medidos durante el día, donde las condiciones locales provocan una destrucción neta de ozono. Por supuesto, durante el periodo nocturno no es posible la producción fotoquímica, y de existir algún tipo de reacción química esta sería siempre negativa (destrucción neta de ozono).

Este tipo de análisis y una correcta elección de los datos a ser utilizados, es esencial para no cometer errores groseros en la interpretación de los resultados. Si se aplican técnicas estadísticas a una serie de datos sin realizar una selección adecuada de los mismos, o no se lleva a cabo un planteamiento inicial en el que se discuta la posibilidad de que diferentes variables estén interrelacionadas entre sí, esas mismas técnicas estadísticas nos pueden ofrecer engañosas relaciones causa-efecto entre diferentes variables, como se muestra a continuación:

Se han realizado muy pocos trabajos sobre el ozono superficial en Izaña, en uno de ellos (*Valero et al., 1992*), se llega a establecer una "clara" relación causa-efecto, según los autores, entre el tipo y la altura de la nubosidad (asociada a diferentes sectores-origen de masas de aire) y la concentración de ozono superficial, en términos de la radiación disponible para que puedan tener lugar procesos fotoquímicos. A este respecto se pueden hacer las siguientes observaciones:

1. El simple hecho de utilizar valores medios diarios (diurnos más nocturnos) para realizar un estudio basado en la radiación disponible para activar procesos fotoquímicos, "debilita" las especulaciones que se efectúan en el resto del artículo. Para abordar convenientemente un estudio de procesos fotoquímicos hay que utilizar valores medios horarios, o de periodos menores, ya que se trata de fenómenos de corta escala temporal, y por supuesto, los datos deben pertenecer al periodo diurno. Debe tenerse en

cuenta además, que tal y como vimos anteriormente, los valores más altos se registran en el periodo nocturno. ¿Cómo se explicaría este hecho en términos de producción fotoquímica ?

2. Para que exista producción fotoquímica, además de insolación, se necesitan precursores. Por lo tanto, es difícil abordar un trabajo de ozono desde un punto de vista fotoquímico si no se tiene al menos una idea del orden de magnitud de los diferentes precursores involucrados en los procesos de destrucción/creación de ozono. En Izaña, las concentraciones de NO_x ó NMHC , tal y como hemos visto en el capítulo 2, presentan unos valores máximos que jamás sobrepasan 1 ppbv, es decir, corresponden a las concentraciones esperadas en la troposfera libre limpia, encontrándose las mismas, muy por debajo del límite de detección de la mayor parte de la instrumentación convencional. Si tenemos en cuenta este hecho, podemos comprobar que la producción fotoquímica "in situ" no provocaría la formación de más de 2 ppbv (Schmitt *et al.*, 1993), valor muy inferior al que se tiene por deposición seca durante la mañana, y por lo tanto, resulta imposible de medir esta "contribución" fotoquímica, directamente con el analizador de ozono. Si es posible, por el contrario, estimar esta contribución fotoquímica, mediante un modelo, conociendo las concentraciones de los diferentes precursores y la radiación de fotodisociación del NO_2 , como se ha realizado en Izaña con valores medios de 10 minutos.

3. Las curiosas relaciones entre nubosidad y ozono superficial, no tienen nada que ver con la mayor o menor transparencia de las nubes a la radiación solar, como ha sido comprobado comparando las medidas de 10 minutos de ozono superficial con las de radiación global, difusa y directa en días parcialmente nubosos, cubiertos y despejados. Bajo situación de Sahara, asociada generalmente a fenómenos de polvo en suspensión, existe una clara deposición seca debido al rozamiento de las partículas de polvo con el ozono, y al hecho de que las masas procedentes del Sahara tienen su origen en niveles muy bajos, generalmente próximos al suelo, y por lo tanto están muy empobrecidas en ozono. En el caso de situaciones del Atlántico Sur, muy poco frecuentes, tal y como se muestra en el capítulo 2, existe un conocido gradiente latitudinal en las concentraciones de ozono con un mínimo en el ecuador, lo que explica las bajas concentraciones registradas durante estas situaciones.

Por tanto, aunque en Izaña se puede observar una correlación negativa entre el ozono y la cantidad y espesor de la nubosidad media y alta, esta relación no puede ser explicada por la atenuación de la radiación por la nubosidad y por una supuesta disminución de la producción fotoquímica.

4.5. Serie de datos de ozono superficial.

Tendencia.

La serie de datos que se muestra en la Fig. 4.4, corresponden como hemos explicado anteriormente, al periodo nocturno del periodo Mayo-87 a Julio-95.

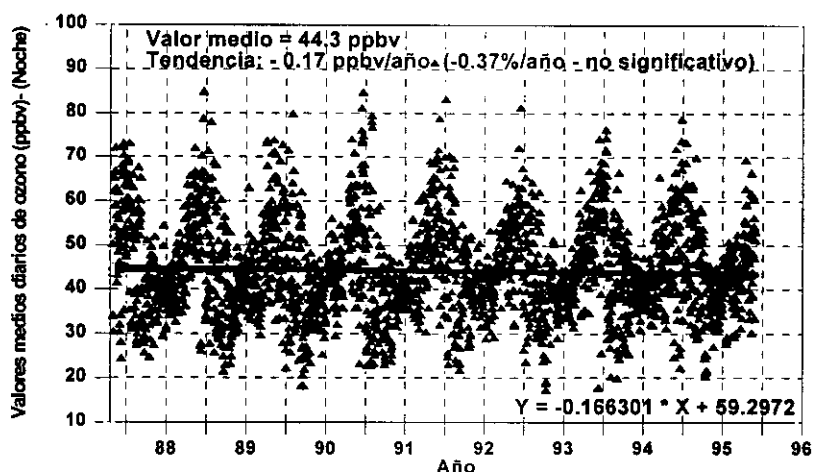


Fig. 4.4. Serie histórica de datos diarios medios de ozono superficial del periodo nocturno (20:00 - 08:00 TMG).

Como se puede apreciar en esta figura, no existe una tendencia con significado estadístico, ya que ésta es de aproximadamente -0.17 ppbv por año, lo que significa, para una concentración media anual de 44 ppbv, casi un -0.4% anual. Este resultado, en cambio, sí tiene una cierta importancia si tenemos en cuenta que prácticamente todas las estaciones en el hemisferio norte están experimentando tendencias positivas significativas.

Variación estacional.

La estacionalidad se puede observar mucho mejor en las Fig. 4.5., en las que se muestran los valores diarios del periodo nocturno para cada año, y el ajuste realizado a la serie completa de ozono superficial mediante la ecuación:

$$Y = 44 + 7.5 \cos\left(\frac{2 \pi X}{1.007} - 36\right) \quad (4.5.)$$

Vemos como el máximo anual es bastante amplio, abarcando el período que comprende los meses de Mayo y Junio, con valores frecuentes en el rango de $50 - 70$ ppbv. En cambio, el mínimo anual lo encontramos en el mes de Octubre, con valores que pueden llegar hasta las 20 ppbv. Cabe destacar el hecho de que en invierno, los residuos son mucho menores que en la parte central del año, esto se debe a que durante el verano se observa una gran dispersión de datos, registrándose en esta época del año valores medios diarios similares a los que se producen durante el mínimo anual, y también valores muy altos, superiores a las 60 ppbv, similares a los registrados durante el máximo anual en Mayo-Junio. Este comportamiento está relacionado con factores dinámicos, y se explica detenidamente en el capítulo 6.

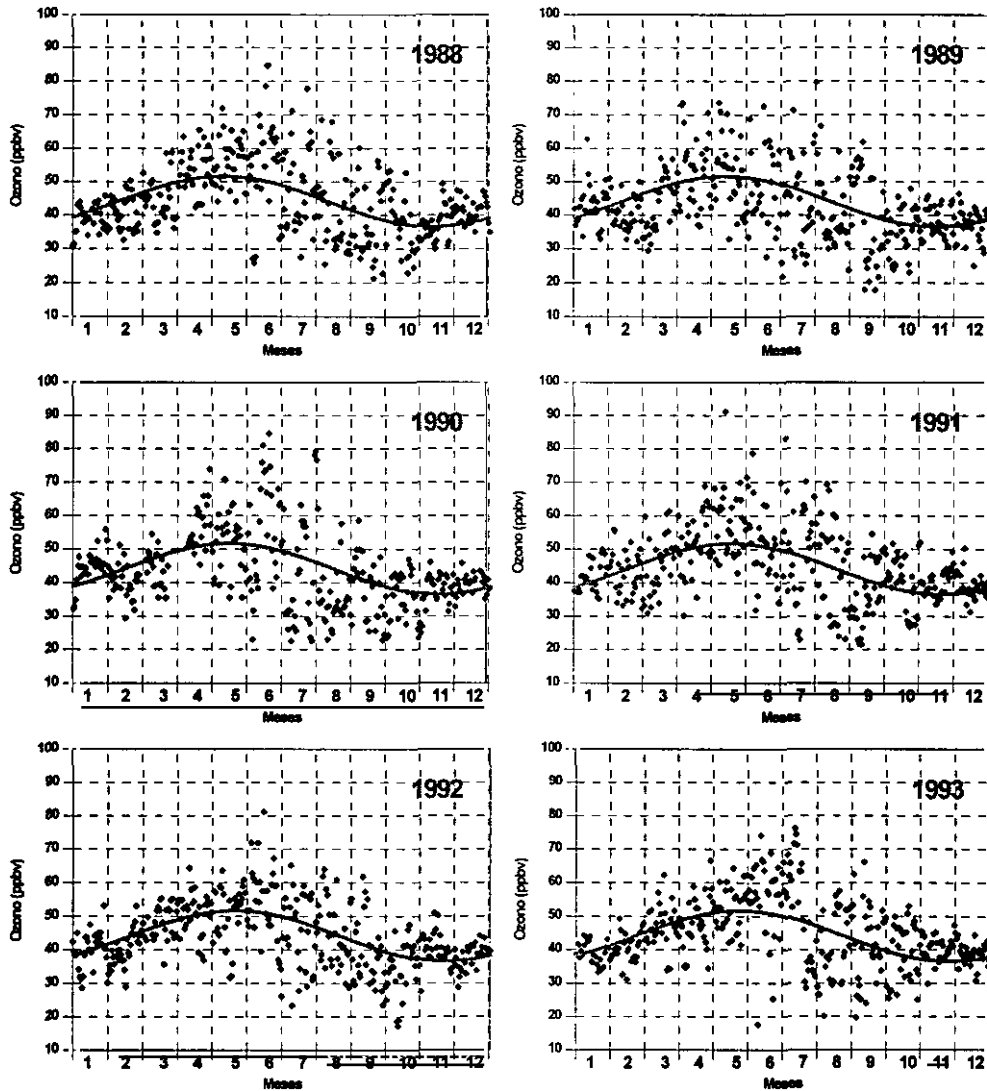


Fig. 4.5. Series anuales de valores medios nocturnos de ozono superficial correspondientes a los años 88,89,90,91,92 y 93, respectivamente, y ajuste realizado a la serie completa de ozono superficial.

Estimación del ruido.

Para realizar una estimación del "ruido" de la señal, podemos emplear la desviación estándar media (σ), explicada anteriormente, y que se muestra en la Fig. 4.6. Este parámetro muestra un valor medio anual de 1.1 ppbv, y teniendo en cuenta que el error instrumental es de 1 ppbv, da idea de la buena calidad de los datos. Se puede observar también en esta misma gráfica, que existe una pequeña variación estacional, con un máximo en la mitad del año. Este hecho podría estar asociado a las variaciones bruscas de

corto período observadas en primavera y verano. También se puede observar un aumento de la σ_2 en los primeros meses del año 95, lo cual, probablemente, sea debido a un incremento del ruido instrumental que estuvo causado por interferencias de radiofrecuencias sobre una tarjeta electrónica del equipo, que sin embargo no afectó a los valores medios. Este problema fue resuelto a partir del mes de Abril.

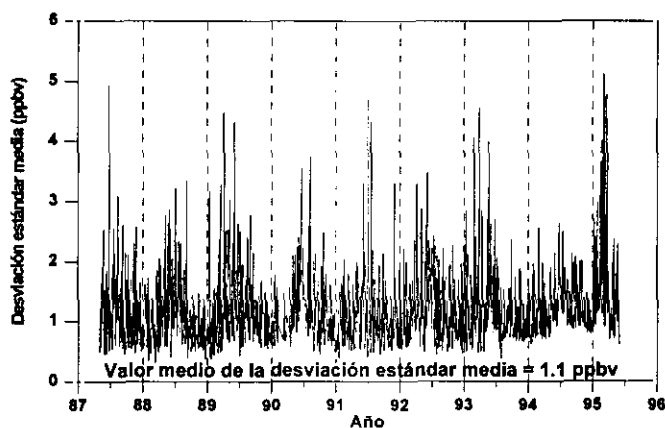


Fig. 4.6. Serie de la desviación estándar media (σ_2).

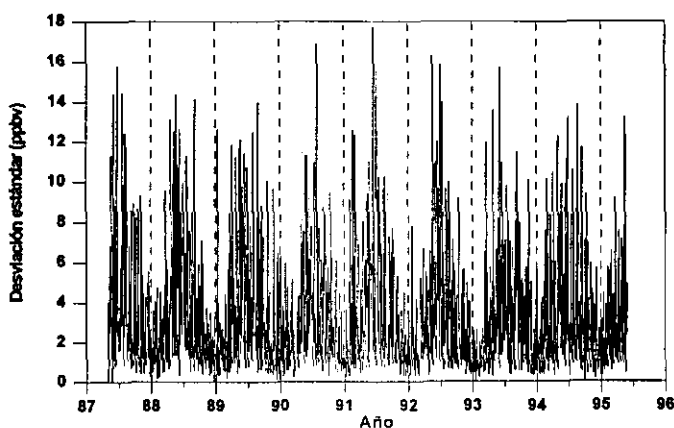


Fig. 4.7. Serie de la desviación típica asociada a los valores diarios de ozono, correspondientes al periodo nocturno.

Otro parámetro importante con un significado físico diferente, es la desviación típica asociada al valor medio diario (σ_1). Este parámetro nos da idea de la variabilidad de la concentración de ozono en el periodo nocturno, es decir, del grado de homogeneidad de la masa de aire. En la Fig. 4.7., podemos ver cómo existe una clara componente estacional, con valores

máximos en la última parte de la primavera y la primera del verano. En ésta época del año, en la que dominan de una manera clara los fenómenos de subsidencia, tal y como hemos visto en el capítulo 2, son frecuentes los episodios con valores muy altos de ozono. El valor medio anual es de 3 ppbv, registrándose, por lo general, valores menores a 2 ppbv en otoño e invierno, y valores superiores a 4 ppbv en primavera y verano.

En la **sigma-1** no se observa aumento alguno en los primeros meses del año 95, a diferencia de lo que ocurría con la **sigma-2**, ya que esta desviación estándar está asociada a la variabilidad natural del ozono en la atmósfera.

Serie de los valores máximos.

En la Fig. 4.8. se muestra la serie de valores máximos de ozono superficial registrados cada día, durante el periodo nocturno. Se puede apreciar una variación estacional con valores máximos más altos en los meses de primavera y verano, durante los cuales es frecuente registrar valores superiores a las 70 ppbv. Estas concentraciones son extraordinariamente altas si se tiene en cuenta que se trata de medidas en la troposfera libre y que nos encontramos en latitudes bajas. La explicación a este hecho está relacionada con la dinámica atmosférica, y se encuentra en el capítulo 6. La media anual de los valores máximos es de 49 ppbv, incrementándose a 65 ppbv en la primavera y en la primera mitad del verano. Los valores máximos más bajos se registran en el otoño. Cabe destacar el hecho de que no existe en esta serie una tendencia con significado estadístico, al igual que sucedía con la serie de valores medios nocturnos.

Serie de los valores mínimos.

En la Fig. 4.9. se muestra la serie de valores mínimos diarios de ozono registrados cada día durante el periodo nocturno. Al igual que sucede para las series de valores medios y valores máximos diarios, no existe una tendencia con significado estadístico, siendo el valor medio anual de unas 39 ppbv, aunque se pueden alcanzar valores mínimos medios mayores a 50 ppbv en primavera, y valores mínimos medios menores a 30 ppbv en la segunda mitad del verano y al principio del otoño. Esta serie muestra una variación estacional, registrándose los valores mínimos más altos en primavera y al principio del verano. Merece ser destacado el hecho de que los valores mínimos más bajos, no se producen, tal y como cabría esperar, durante el mínimo anual de ozono, es decir en otoño, sino que se dan principalmente en la segunda mitad del verano. Por tanto, en esta época se registran los valores de ozono más altos y más bajos de la serie. Esta circunstancia es explicada detalladamente en el capítulo 6.

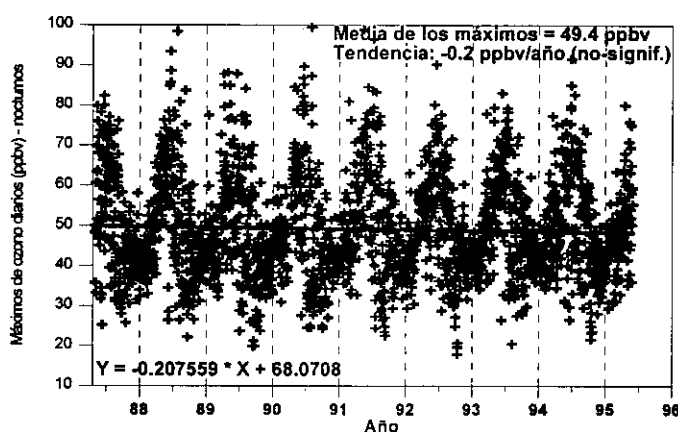


Fig. 4.8. Serie de valores máximos diarios de ozono superficial (semihorarios o cada 10 minutos) durante el periodo nocturno.

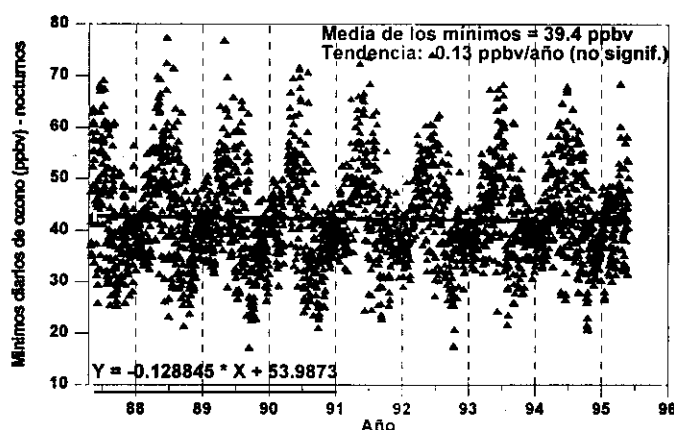
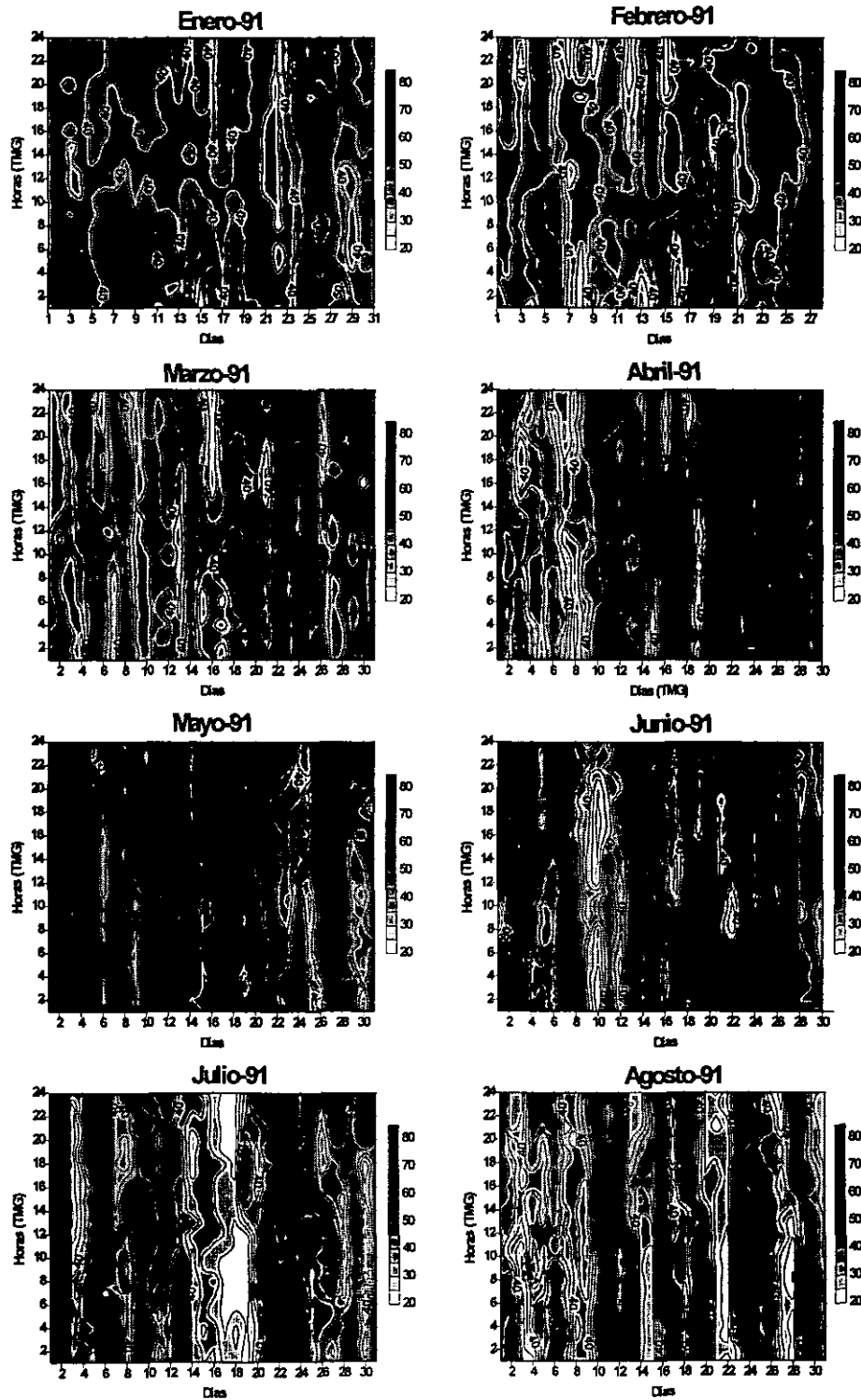


Fig. 4.9. Serie de valores mínimos diarios de ozono superficial (semihorarios o cada 10 minutos) durante el periodo nocturno.

Perfiles diarios.

En las Fig. 4.10. se muestran las variaciones a lo largo del día (perfiles diarios) de ozono superficial para los doce meses del año 91. De esta manera se pueden analizar someramente los procesos de corto periodo y pequeña escala espacial, que como se ha mencionado anteriormente no son objeto de estudio detallado en este trabajo, pero sobre los que hay, al menos, que realizar una estimación para conocer el "ruido" que pudieran aportar a los valores "de fondo".



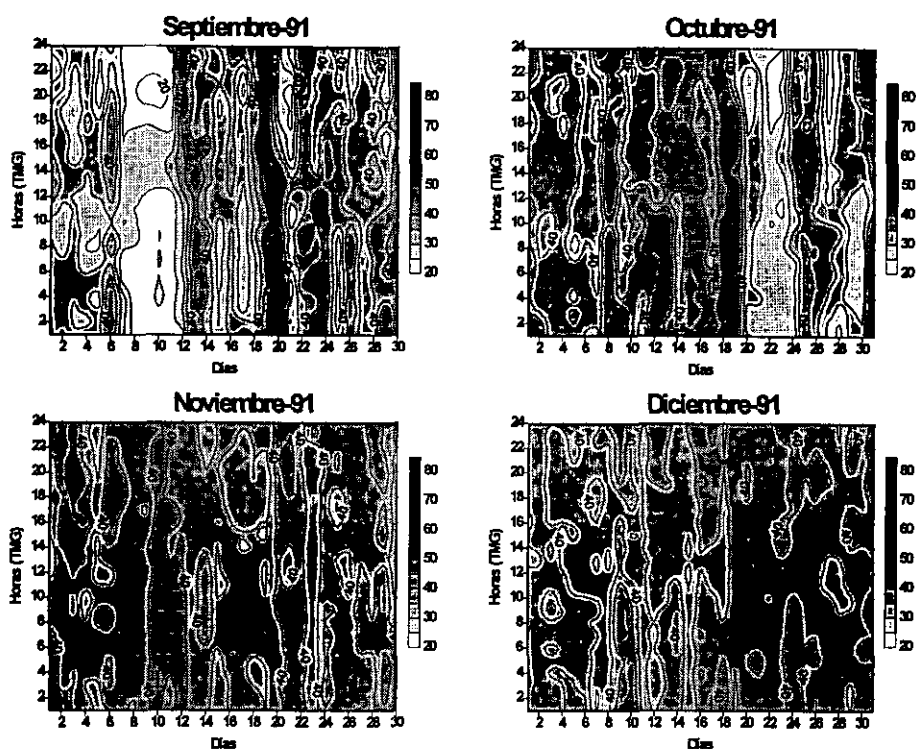


Fig. 4.10. Perfiles diarios de ozono superficial (ppbv) para cada mes del año 1991.

A partir de la segunda quincena de Octubre y hasta Febrero (Fig. 4.10.), los valores son relativamente bajos y estables, sin grandes variaciones a lo largo del día. Se observan, en este periodo de tiempo, episodios con concentraciones de ozono extremadamente bajas, que coinciden con roturas de la inversión de temperatura y con la aparición de niebla en el observatorio. Como se sabe, el ozono presenta una correlación negativa con la humedad relativa, ya que es destruido por deposición húmeda. Por lo tanto los valores de ozono extremadamente bajos en este periodo se deben a fenómenos locales, ligados con la altura del mar de nubes o a procesos convectivos.

En el mes de Marzo (Fig. 4.10.) se produce una alternancia de valores muy bajos, causados por los episodios de nieblas, aunque con mucha menor frecuencia que en el otoño y en el invierno, y de valores muy altos de ozono causados por la llegada de masas de aire de niveles altos, ricas en ozono en la primavera. Este mes puede ser considerado como de transición, presentando características propias de los meses de invierno y de primavera, aunque lógicamente, con valores medios muy superiores a los del periodo invernal.

Los meses de Abril y Mayo (Fig. 4.10.) muestran las características propias de la primavera con valores altos de ozono. Como se puede apreciar en las gráficas, generalmente los valores altos de ozono se producen en el

periodo nocturno, como consecuencia de los fenómenos de subsidencia. En estas mismas gráficas, se aprecian también valores relativamente bajos al mediodía, como consecuencia del efecto brisa de montaña que transporta masas de aire empobrecidas en ozono de niveles más bajos, y sobre las que además se produce un efecto de deposición seca muy eficaz, debido al rozamiento de las mismas con un terreno muy rugoso. Este efecto comienza a tener cierta importancia en el mes de Abril, llegando a su máxima expresión en el mes de Junio (fig. 4.10.). El mes de Junio es muy parecido a Mayo, registrándose a lo largo de éstos dos meses, los máximos anuales. Los fenómenos de subsidencia durante la noche dominan claramente en Mayo y Junio.

Julio y Agosto (Fig. 4.10.) presentan características muy curiosas: en ellos se registran valores muy altos de ozono, similares a los obtenidos en Mayo y Junio, y también los más bajos del año. La causa de este singular comportamiento, que se analiza en detalle en el capítulo 6, se debe a una alternancia de situaciones atmosféricas: la situación sahariana, con polvo en suspensión, asociada a valores muy bajos de ozono, y la situación atlántica (del norte-noroeste), con procesos de subsidencia, ligada a valores muy altos de ozono. Por tanto, en estos meses, los valores anormalmente altos y bajos se deben a procesos de transporte de largo recorrido y no están ligados a fenómenos locales.

Por último, en Septiembre (Fig. 4.10.) se registra el mínimo anual de ozono, tal y como sucede en la mayoría de las estaciones del hemisferio norte, y además son frecuentes las invasiones de aire sahariano a las que están asociadas concentraciones muy bajas de ozono.

Para poder ver claramente el efecto brisa en las horas centrales del día, y como durante la noche este efecto desaparece, se han promediado perfiles diarios de ozono (Fig. 4.11. a, c, e y g) y de tensión de vapor (Fig. 4.11. b, d, f y h), para cuatro meses diferentes, cada uno de ellos representativo de una estación del año. En estas gráficas podemos observar fácilmente que:

1. Existe una buena correlación negativa entre el ozono superficial y la tensión de vapor. Al mediodía se obtienen los valores mínimos de ozono y máximos de tensión de vapor, lo que indica que en estas horas la incidencia de masas de aire procedentes de niveles bajos es máxima. En cualquier caso, el efecto de las condiciones locales, al mediodía, sobre los valores de ozono superficial, es negativo, al contrario de lo que sucede en zonas contaminadas, donde generalmente al mediodía se registran los valores máximos por producción fotoquímica.

2. El "valle" mostrado por los valores de ozono al mediodía, sigue perfectamente el curso del sol a lo largo del año, comenzando antes, y terminando más tarde en verano.

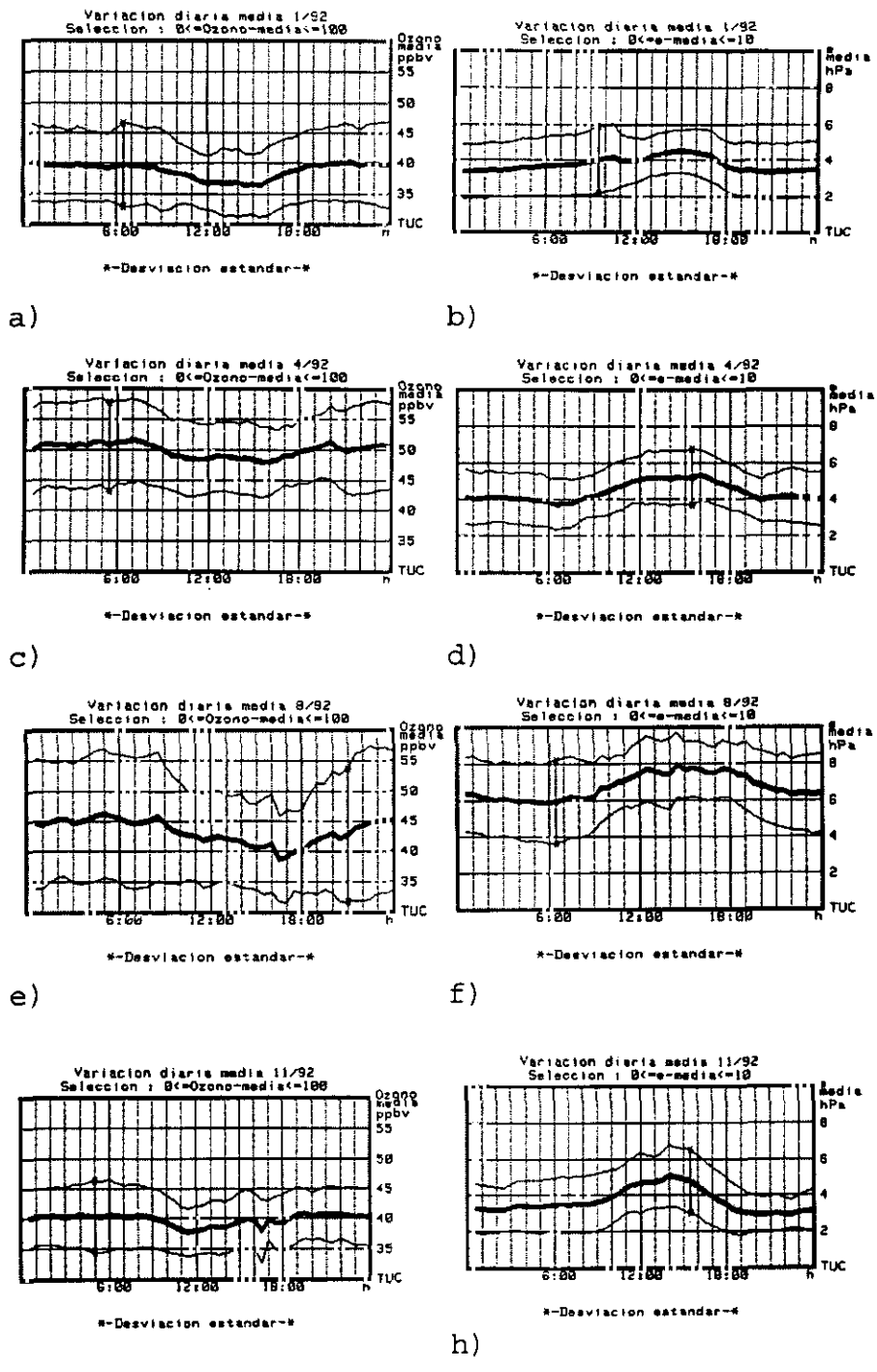


Fig. 4.11. a, c, e y g, perfiles medios diarios de ozono superficial, con su correspondiente desviación estándar, para Enero, Abril, Agosto y Noviembre de 1992,

respectivamente. Fig. 4.11. b, d, f y h, perfiles medios diarios de tensión de vapor para los mismos meses.

3. El "valle" es más profundo en verano, debido a que, como vimos en el capítulo 2, la inversión de temperatura está situada en niveles más bajos, posibilitando una deposición seca más intensa, además de que el calentamiento de la ladera es mucho más intenso en esta época del año.

4. Durante la noche, los valores se estabilizan en niveles de troposfera libre, ya que se establece un régimen de subsidencia, tal y como hemos visto en el capítulo 2. Este hecho se comprueba también analizando los valores de dióxido de carbono, con los que el ozono muestra una correlación positiva, o el perfil de núcleos de Aitken, respecto al cual el ozono superficial, correlaciona negativamente.

Podemos, por lo tanto, concluir que en el periodo nocturno estamos a salvo de perturbaciones de tipo local, y que podemos suponer, sin gran error, que los valores representativos de la troposfera libre se registran en este período.

Capítulo 5

Perfiles verticales de ozono.

El ozono troposférico.

*El aire inmóvil recubierto
por escamosas nubes, por vapores
de lluvia gris, por silenciosas cintas
que circundan y cubren
la claridad, la soledad del cielo.*

Pablo Neruda, 1959.

5.1. Introducción.

Al ozono que se encuentra situado en la troposfera se le denomina **ozono troposférico**, mientras que el término de **ozono superficial** hace referencia al ozono que se mide en las proximidades del suelo. Sin embargo, debido a las dificultades técnicas y económicas que entraña la determinación del contenido de ozono en toda la troposfera, en la mayoría de las estaciones se registra únicamente ozono superficial, que se suele utilizar de forma genérica como ozono troposférico. Sin embargo, y tal y como se expondrá en el capítulo 6, el ozono superficial es raramente representativo de lo que sucede en el resto de la troposfera, y en la mayoría de las ocasiones puede estar fuertemente afectado por condiciones locales que se producen junto al suelo. Por lo tanto, para poder llegar a tener un conocimiento suficientemente preciso de los procesos de transporte horizontal y vertical de ozono y de su posible formación fotoquímica, es necesario saber como se distribuye el ozono a lo largo de toda la troposfera.

Los perfiles verticales de ozono, permiten conocer la distribución vertical del mismo en la atmósfera, y su posible variación en algún nivel atmosférico. Gracias a las largas series de perfiles verticales de ozono en la Antártida, se pudo detectar la importante disminución que este componente estaba experimentando en la estratosfera de esta región durante la primavera (Chubachi, 1986).

Los perfiles verticales de ozono, además de ser de gran utilidad en el estudio de la evolución de la capa de ozono, son utilizados cada vez con más frecuencia para conocer la distribución espacial y temporal del ozono en la troposfera libre (Oltmans et al., 1989), para mostrar episodios de producción de ozono por procesos fotoquímicos en la troposfera libre (Seiler y Fishman, 1981), o para detectar procesos de transporte de aire contaminado desde la capa de mezcla a la troposfera libre (Kirchhoff et al., 1983, Kirchhoff et al., 1988; Marenco et al., 1990).

En la actualidad, existen cientos de estaciones en el mundo que miden ozono troposférico junto al suelo (ozono superficial), como es el caso de la estación de Izaña, cuyos resultados han sido ya descritos en detalle en el capítulo 4. Sin embargo, existen muy pocas estaciones en el mundo, alrededor de 20, que realicen perfiles verticales de ozono (3-4 al mes) de una manera sistemática y durante largos periodos de tiempo (varios años). La explicación es muy simple: los programas de medida del ozono superficial son relativamente económicos y fáciles de realizar. En cambio, programas de ozonosondeos son extremadamente costosos (quizás el programa de medidas más costoso de todos los que se realizan en una estación VAM) y bastante más complicados de realizar, necesitándose personal técnico especialmente entrenado para ello.

Por otro lado, los resultados de las medidas de ozono superficial (variaciones espaciales y temporales), no pueden de ninguna manera, extrapolarse a la troposfera libre.

Existen diferentes técnicas para obtener perfiles verticales de ozono, y de ellas, las más frecuentemente utilizadas se resumen a continuación:

A. Método Umkehr. La técnica más antigua para obtener perfiles verticales de ozono, se basa en el método Umkehr (*Mateer y Deluisi, 1980; McElroy et al., 1988*) desarrollada en los años treinta, que sirvió para obtener una descripción de la troposfera alta y la estratosfera, a partir de las observaciones realizadas de forma rutinaria en algunas estaciones desde 1956. En la actualidad, unas 25 estaciones proporcionan una media de 10-15 observaciones Umkehr por mes. Esta técnica utiliza las medidas de radiación ultravioleta-B en varias longitudes de onda, a varios ángulos cenitales del sol próximos a 90°, que son realizadas mediante observaciones al cenit por un espectrofotómetro en tierra. A estas medidas se les aplica un método de inversión, obteniendo la densidad de ozono en determinadas capas de la atmósfera. Este método, que tiene una resolución vertical muy pobre, solamente se puede realizar bajo condiciones de cielos limpios y despejados y es solamente válido a partir de la tropopausa, tal y como será ilustrado más adelante, mostrando incluso en la estratosfera, errores relativamente altos debidos a las siguientes causas:

1. Errores derivados de hipótesis débiles acerca de la distribución vertical de aerosoles y de otros componentes en la atmósfera.
2. Errores derivados de las medidas de radiación en el ultravioleta.
3. Errores en la determinación de los coeficientes de absorción del ozono, ya que éstos dependen de la temperatura.
3. Errores inherentes al método matemático de inversión.

Como puntos a favor de esta técnica, tenemos que la obtención de perfiles es relativamente fácil, y muy barata.

Este método es utilizado para estudios estratosféricos asociados a la vigilancia de la capa de ozono, y actualmente, los perfiles Umkehr tan solo

tienen sentido en el estudio de tendencias de ozono a partir de series muy largas.

B. Lidar de Absorción Diferencial. Otra técnica que se basa en medidas en tierra, es la que utiliza el lidar de absorción diferencial (*Schotland, 1966; Megie et al., 1985*). Esta técnica tiene varios inconvenientes:

1. Un lidar está diseñado para trabajar en una región determinada de la atmósfera y no puede realizar perfiles completos. Así pues existen lidars que son utilizados para obtener perfiles verticales de ozono en los primeros 4-5 kilómetros, otros que miden a partir de los 15 km, etc.

2. El lidar necesita unas condiciones meteorológicas determinadas para poder medir. Por ejemplo, no puede medir con nubes.

3. Los equipos suelen ser extremadamente costosos, así como su mantenimiento y funcionamiento, requiriendo también personal altamente cualificado.

La precisión es de $\pm 0-20\%$, dependiendo del nivel (valores mayores para niveles más altos) y un error total de $\pm 11\%$, con una resolución vertical de 600 m (*Beekman et al., 1995*). Estos valores, variarán ligeramente dependiendo del instrumento. Como punto positivo de esta técnica, cabe destacar el hecho de que puede realizar sondeos en muy cortos periodos de tiempo, por lo que son muy útiles en campañas intensivas.

C. Observaciones con satélite. Las observaciones de ozono con satélite muestran generalmente el contenido total en columna y aquellas observaciones satelitarias que proporcionan perfiles verticales de ozono (TOVS-NOAA), adolecen de grandes errores que si bien no impiden una descripción más o menos detallada de la estratosfera, son en cambio inadmisibles en la troposfera. Por otro lado, se ha utilizado también el instrumento TOMS (NASA) a bordo del satélite Nimbus-7 para proporcionar valores integrados del ozono troposférico a nivel mundial, restando la contribución estratosférica, que es estimada de la red de ozonosondeos con globo, de las medidas de ozono total en columna que proporciona el TOMS (*Fishman, 1990*). Sin embargo, en la actualidad este método está cuestionado por las interferencias causadas por las nubes en las medidas del TOMS (*Thompson, 1993*).

D. Ozonosondeos. Otra técnica practicada para obtener perfiles verticales de ozono es la de los denominados ozonosondeos, en los que se mide "in-situ" la densidad de ozono. En esta técnica, de la que existen varias modalidades como veremos a continuación, se envía un sensor de ozono enganchado de un globo, que envía por radio la información a un receptor en tierra.

D.1. Sondas de quimioluminiscencia. El modelo más antiguo de ozonosondas corresponde a la de las sondas de quimioluminiscencia (*Regener, 1964*), que fueron utilizadas principalmente a mediados de los años sesenta, sobre todo en Estados Unidos (*Hering y Borden, 1967*). Estas sondas, que en la actualidad ya no se utilizan, en promedio han estado proporcionado

de una forma sistemática valores muy bajos de ozono en la troposfera, en torno a un 50% menos que los valores reales (*Chatfield y Harrison, 1977*).

D.2. Sondas electroquímicas. estas sondas son las que casi exclusivamente se utilizan hoy día, sobre todo la Electrochemical Concentration Cell (ECC) desarrollada por *Komhyr (1969)*, y que será explicada en detalle en este mismo capítulo. El otro modelo, la sonda Brewer-Mast (*Brewer y Milford, 1960; Mast y Saunders, 1962*), se basa en el mismo principio que la sonda ECC, posee una precisión de $\pm 6\% - \pm 15\%$ y un error total de $\pm 6\% - \pm 30\%$, siendo la resolución vertical de 100 m. Dado que esta sonda presenta importantes deficiencias en sus características técnicas respecto a la ECC, está siendo abandonada poco a poco en beneficio de la última. Problemas de homogeneización de series largas y de coste económico, son los factores que han conseguido que estas sondas no hayan desaparecido aun, y sigan siendo utilizadas en aquéllos programas de ozonosondeos que comenzaron en la década de los setenta, principalmente, en los países centroeuropeos como Alemania o Suiza (*Claude et al., 1987*).

D.3. Sondas de absorción de ultravioleta (UV). Estas sondas son sin duda alguna las mejores. El principio físico (*Proffitt y McLaughlin, 1983*) es exactamente igual al explicado para los analizadores Dasibi en el capítulo 2, es decir se basa en la absorción por parte del ozono de la radiación de 254 nm que "ilumina" una cámara con aire ambiente. Las sondas UV tienen una precisión de $\pm 3\%$, un error total de $\pm 3\% - \pm 5\%$ y una resolución vertical de 50 m. Esta técnica se utiliza hoy día tan solo para realizar calibraciones de sondas ECC y para sondeos especiales, sobre todo para ozono estratosférico, pero no para programas rutinarios dado el excesivo coste de las sondas. Se espera que en los próximos años se encuentre disponible una sonda UV comercial a un precio razonable, pero que en cualquier caso, sería del orden de 3-4 veces el coste de una sonda ECC.

5.2. Principio de medida de las sondas ECC.

Las sondas ECC, modelo A5 son las que se utilizan en el programa de ozonosondeos del Observatorio de Izaña, y son las actualmente recomendadas por la OMM, y las que se utilizan en todos los nuevos proyectos para el estudio del ozono troposférico y estratosférico que surgen en Estados Unidos y en la Unión Europea.

El sensor ECC desarrollado por *Komhyr (1964)* (*Komhyr, 1969; Komhyr y Harris, 1971*), consiste, básicamente, en dos electrodos de platino inmersos en soluciones de yoduro de potasio, KI, que se encuentran a diferentes concentraciones. La sonda ECC es enganchada a un globo que se llena con helio. Durante el ascenso, el aire ambiente es aspirado por medio de una bomba que es movida por un motor alimentado eléctricamente por baterías (Fig.5.1.). El aire ambiente durante el ascenso es introducido en el sensor de ozono ECC, donde se produce una reacción química, descrita a continuación, que nos permite medir la concentración de ozono.

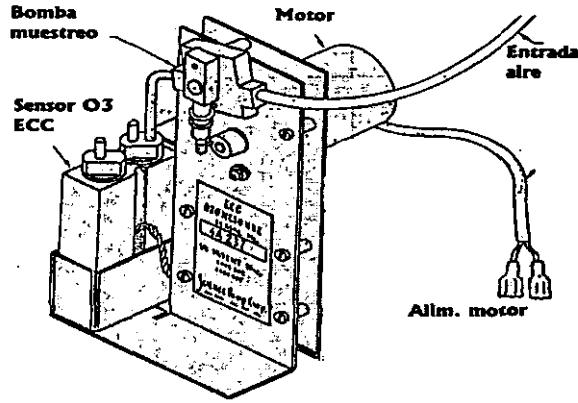


Fig.5.1. Sonda electroquímica ECC desarrollada por W. Komhyr y comercializada por Science Pump Corporation.

El sensor de ozono ECC consta básicamente de dos cámaras fabricadas de politetrafluoretileno (resina de teflón), material que no reacciona ni destruye el ozono. Estas cámaras son la del ánodo y la del cátodo, en las cuales se introduce yoduro potásico (IK) a diferentes concentraciones. Estas cámaras están separadas por un puente de iones cuya misión es servir de paso de los iones y retardar la mezcla de los electrolitos del cátodo y del ánodo, preservando de este modo sus concentraciones.

El sensor ECC no requiere la aplicación de una fuerza electromotriz externa (fem) para funcionar, ya que la diferente concentración de IK entre el ánodo y el cátodo, proporciona una diferencia de potencial (ddp) entre los mismos.

La ecuación de trabajo de la cámara del sensor es:

$$E \approx - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_1)_{I_3^-} (a_3)_I^2}{(a_4)_{I_2} (a_2)_I^3}$$

donde E es la fem producida dentro de la cámara, a_1 y a_2 son las actividades del tri-yodo y del ión yoduro dentro de la cámara del ánodo, respectivamente, y a_3 y a_4 son las actividades del ión yoduro y del yodo en la cámara del cátodo, respectivamente.

Si medimos la fem en circuito abierto con el sensor cargado de disolución, ésta resulta ser de aproximadamente 0.13 V. En cambio, si el circuito se cierra mediante un microamperímetro, la fem de 0.13 V fuerza al ión yoduro próximo al ánodo a dar dos electrones al ánodo, mientras que los electrones son extraídos por el yodo en solución del cátodo ($I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$). Se

puede observar entonces, un momentáneo incremento de la corriente, justo cuando se produce un aumento de la concentración de I_3^- en el electrolito del ánodo, y una disminución de I_2 en el electrolito del cátodo. Las actividades a_1 y a_4 cambian hasta que se alcanza la condición:

$$\beta = \frac{(a_1)_{I_3^-} (a_2)_I^2}{(a_4)_{I_2} (a_2)_I^3} \approx 1$$

que es cuando la fem decrece hasta cero. La ecuación anterior expresa la condición de equilibrio de la cámara. Si, por ejemplo, la concentración de I_2 en la cámara del cátodo se incrementa de algún modo, β se hace menor que 1. Esto produciría que la fem de la cámara fuese positiva, por lo que las moléculas de yodo en las proximidades del cátodo tienden a aceptar electrones del mismo y son convertidos en ión yoduro, mientras que el ión yoduro en las proximidades del ánodo es forzado a dar electrones al ánodo, convirtiéndose en yodo. Por tanto, tenemos que la intensidad de corriente está directamente relacionada con la velocidad de conversión de ión yoduro a yodo, o de yodo a ión yoduro.

Detalle del sensor ECC

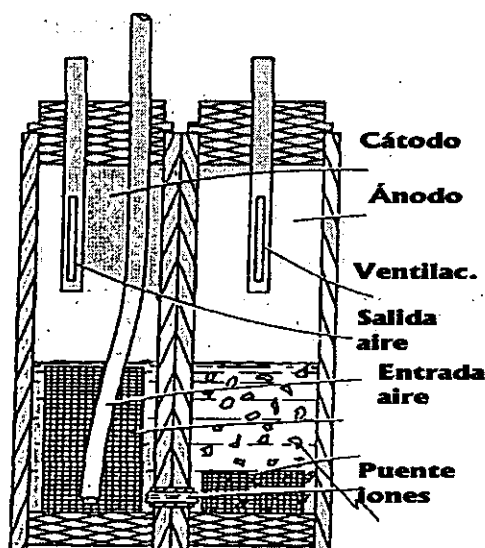
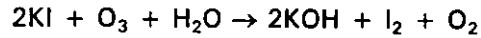


Fig.5.2. Detalle del sensor de ozono ECC.

Al ser los electrodos químicamente inertes, no toman parte en estas reacciones, siendo su única misión el transporte de electrones. Esta transferencia de electrones se medirá como intensidad de corriente, I .

Pero si introducimos aire ambiente en la cámara del cátodo, que contendrá algo de ozono, entonces tenemos la siguiente reacción:



De este modo, la intensidad de corriente I (en microamperios) está relacionada directamente con el número de moléculas de ozono O_3 (en ppmv) contenidas en el aire. Por cada molécula O_3 , se medirá el paso de $2e^-$. De este modo, N moléculas de Ozono proporcionarán una carga $Q = N 2e^-$, pero $N = N_A n$, siendo N_A el número de Avogadro, y n el número de moles. Por lo cual, y acudiendo a la ecuación de los gases ideales, tendremos:

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = \frac{Q}{2e^- N_A} RT$$

y como $I = Q/t$, donde Q es la carga que pasa, tendremos:

$$PV = \frac{I t R T}{2e^- N_A}$$

Despejando P , que es la presión parcial del ozono:

$$P = \frac{R I t T}{2e^- N_A V}$$

Donde:

$$R = 8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$e^- = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Cul}$$

$$N_A = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{La constante } R/2e^- N_A, \text{ es: } 4.307 \cdot 10^{-5} \text{ J K}^{-1} \text{ cul}^{-1}$$

Considerando que V/t es el flujo de aire aspirado F , en ml s^{-1} , tendremos que la presión parcial del ozono es:

$$P(O_3)(ppbv) = \frac{437 T I}{P F} \quad (5.1.)$$

donde T está expresado en grados Kelvin, F en ml s^{-1} , P en hPa, y la intensidad (I) en μA .

Sin embargo, en la práctica se observa que existe una corriente de ozono, I_r , cuando se hace pasar aire sin ozono (destruido previamente al hacerlo pasar por un filtro de carbono activo) por la sonda. Esta corriente de fondo que suele ser menor a $1\mu\text{A}$, es provocada por otros oxidantes (especialmente el oxígeno). Por lo tanto, en la ecuación 5.1., la corriente I que realmente se utiliza, es definida como:

$$I = I_{\text{obs}} - I_f$$

donde I_{obs} es la corriente observada durante la medida de ozono. La corriente de fondo, sin embargo, no es constante y muestra una variación con la presión. El programa de adquisición tiene en cuenta cómo varía la corriente de fondo a medida que la sonda se eleva. Medidas experimentales realizadas en cámaras de simulación de vuelo nos permiten saber que la variación de I_f con la presión de la estación, P_0 , y con la presión ambiente, P , es de la forma siguiente:

$$I_f = \frac{A_0 + A_1P + A_2P^2}{A_0 + A_1P_0 + A_2P_0^2}$$

Siendo: $A_0 = 0.00122504$, $A_1 = 0.0001241115$ y $A_2 = -2.687066 \cdot 10^{-8}$

La sonda presenta otra serie de problemas cuando está en vuelo, uno de ellos, que es realmente importante y que influye en el cálculo de la cantidad de ozono, es la disminución de la eficacia de la bomba. La bomba al trabajar con presiones ambientales menores no es capaz de dar el mismo flujo, el cual según se deduce de la ecuación 5.1., debe ser constante. Para corregir este problema se aplica un factor de corrección al flujo de la bomba, C_b , que dependerá, a su vez, de la cantidad de solución que lleve la cámara del cátodo (2.5 ó 3.0 ml). El valor de C_b , en función de la presión y de la cantidad de solución del cátodo, se puede determinar mediante pruebas experimentales realizadas con la bomba.

Otro problema en el cálculo del ozono, es que la temperatura a la cual se produce la reacción también varía con la altura, y por lo tanto las velocidades de reacción varían. Este problema se corrige midiendo la temperatura de la solución mediante un termistor colocado cerca de la cámara del cátodo, siendo recibido el dato de la temperatura del sensor, en cada nivel en el que se proporciona un valor de la intensidad de corriente.

Un paso de extrema importancia para asegurar el éxito del ozonosondeo lo constituye la preparación de las soluciones. Este trabajo requiere una atención especial y gran precisión, utilizándose en la preparación de las mismas, productos químicos en "grado purísimo" y agua bidestilada o tridestilada.

Los factores que influyen en la precisión de la medida del ozono mediante la sonda ECC, son:

1. El pH de la solución.
2. La cantidad de solución.

3. El flujo de aire aspirado, que a su vez depende de la temperatura de la bomba. Esta temperatura descenderá durante el vuelo a pesar de la protección de la caja de poliestireno y es medida con el termistor incorporado en la tarjeta de interface. Pero en la práctica lo que en realidad se mide es la temperatura de la caja, mientras que en la ecuación 5.1, para obtener la presión parcial de ozono debería incluirse la de la bomba T_b . La diferencia

entre ambas temperaturas es de unos 6 °C. La variación del flujo de aire se ha calculado de forma experimental que es de, aproximadamente, un 0.065 % por cada grado centígrado. Esto supone un descenso total de casi un 1.5 % si la temperatura baja 20°C, pero la corrección por este efecto no se realiza pues la inexactitud asociada al cálculo del flujo es considerablemente mayor.

La exactitud de la sonda ECC es de un ± 10 en la troposfera, de un ± 5 en la estratosfera hasta unos 10 hPa, y entre un ± 5 y un ± 10 entre 10 y 3 hPa (*Hilsenrath et al., 1986*). La precisión de la medida de ozono, con un intervalo de confianza de un 95 %, se estima que es de un $\pm 5\%$ en la troposfera, 2%-3% en la estratosfera hasta 10 hPa, y de 3%-10% entre 10 y 3 hPa (*Komhyr et al., 1985; Komhyr et al., en prensa a; Komhyr et al., en prensa b*)).

Se suelen realizar con cierta frecuencia campañas intensivas donde se comparan las diferentes técnicas de medida entre sí, y donde además se suele caracterizar el comportamiento que muestran los diferentes sensores, bajo determinadas condiciones. Así pues, y mediante la comparación de sensores en cámaras donde se simulan las condiciones ambiente durante los sondeos, se ha determinado que las sondas ECC tienden a sobrestimar ligeramente las medidas de ozono en la baja y en la media troposfera, siendo máxima esta sobre-estimación en las regiones ecuatoriales, y que por el contrario suelen subestimar las medidas en la estratosfera, en un 2%-6%, dependiendo de la altura (*Smit et al., 1994*). Las últimas intercomparaciones de ozonosondas realizadas frente a sistemas ópticos (de absorción en UV), proporcionan resultados similares a los anteriores, mostrando que las sondas ECC sobrestiman los valores medidos en la troposfera en un $+4.5\% \pm 3.5\%$ (*Beekmann et al., 1995*).

5.3. Descripción de la instrumentación utilizada.

Una vez que se ha descrito el principio de medida del ozono, y la parte esencial del equipo, la sonda ECC, pasamos a describir de una forma resumida el resto de los componentes que forman un equipo de radiosondeos.

La Fig. 5.3. muestra un esquema de un sistema de ozonosondeos. Lo que se denomina "sonda de ozono", consta de un sensor de ozono ECC, cuyo principio de funcionamiento ya sido descrito, una bomba de aspiración de aire y su correspondiente batería, la "interface" y el radiosonda con su correspondiente batería.

La sonda de ozono utilizada en Izaña es la ECC-5A, comercializada por la casa "Science Pump Corporation". Esta sonda es introducida en una caja sólida de poliestireno de dimensiones 19x19x26 cm. La batería que se utiliza para alimentar el motor de la bomba es de la denominadas "húmedas", la cual se activa sumergiéndola en agua durante 2^{1/2} minutos y es colocada dentro de la caja de poliestireno en un comportamiento separado en la base de la misma. Esta batería proporciona 12 V DC.

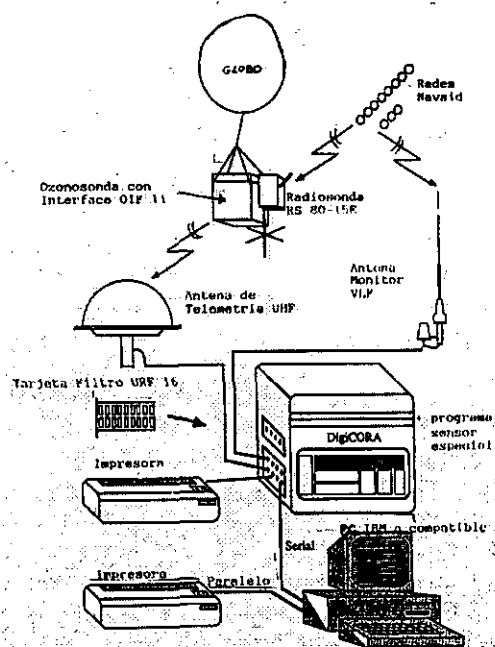


Fig.5.3. Esquema correspondiente a un equipo de ozonondeos.

La "interface" es la tarjeta electrónica encargada de transferir los datos de intensidad de corriente y de temperatura del sensor, para el cálculo de la densidad de ozono, enviando esta información, a través de la radiosonda con la que está conectada, a tierra vía radio.

La radiosonda utilizada es de la casa Väisälä, modelo RS-80, con algunas modificaciones en las conexiones a la interface y a la antena. La radiosonda dispone de su propia batería, también "húmeda", pero sensiblemente mayor a la del motor de la bomba. El radiosonda lleva incorporados unos sensores de temperatura, humedad y presión, de las siguientes características:

Presión: Barómetro aneroide capacitivo, de rango de medida de 1060 a 3 hPa, con resolución de 0.1 hPa y una desviación estándar de ± 0.5 hPa.

Temperatura: Termistor con rango de medida de $+60$ a -90 °C con resolución de 0.1 °C y desviación estándar de ± 0.2 °C, siendo la corrección por la radiación solar menor a 1° C a 10 hPa y con un ángulo cenital de 60°.

Humedad: Capacitor de película fina, denominado HUMICAP, que mide la humedad relativa en la escala de 0 a 100 %, con una resolución del 1 %, y con una precisión de ± 2 %.

La radiosonda se conecta a la "interface" y se sujeta a la caja de poliestireno. Todo este sistema va "colgado" mediante un cordel muy fuerte (300-500 N), de un globo de caucho sintético (cloropreno) de 1200 gr que se llena con helio, para que se eleve con una velocidad aproximada de 5 m s^{-1} .

Al globo va enganchado un pequeño paracaídas, que amortigua la caída del sistema una vez que el globo revienta.

En tierra se necesitan otros equipos para poder recibir y procesar la señales enviadas por la sonda de ozono. El equipo receptor utilizado en la actualidad es un DigiCora Marwin-11 de la casa Väisälä, aunque desde que comenzó el programa de ozonosondeos se han utilizado un receptor MicroCora, y un DigiCoraMW 12 portátil.

Este equipo de recepción, tal y como se muestra en la Fig.5.3., está conectado a una antena multipolar de UHF de telemetría, que es utilizada para recibir los datos enviados por la radiosonda, y a una antena de señal VLF Loran-C, con la que reciben las señales de las estaciones Omega que son utilizadas para el cálculo de la posición de la sonda, y de la dirección y la velocidad del viento. El equipo de recepción DigiCora está conectado también a un ordenador tipo PC vía RS-232, en el que se encuentra instalado un programa de adquisición de radiosondeos, bajo Windows, y que realiza además el filtrado de datos, las depuraciones preliminares y las presentaciones gráficas con datos brutos.

En la estación de radiosondeos se utiliza otro equipo auxiliar que es necesario para probar la ozonsonda y los sensores meteorológicos antes del lanzamiento. Como parte de este equipo, cabe destacar:

- * La "unidad ozonizadora y de comprobación TSC-1" que es utilizada para comprobar la corriente de fondo de la sonda y para el acondicionamiento de los sensores de ozono. Básicamente, la unidad ozonizadora consta de una fuente de generación de ozono, un sensor de ozono ECC "calibrador" y varios amperímetros para medir las corrientes de salida de los sensores de ozono, tanto del "calibrador", como del que va a realizar el ozonosondeo.

- * Un fluxómetro para el cálculo del flujo de aire que aspira la bomba de la sonda.

- * Un polímetro de alta precisión para medir la corriente de fondo de la sonda ECC.

5.4. Programa de medidas y descripción de los datos.

El programa de ozonosondeos en Tenerife se inició como parte del programa de medidas de la estación VAM de Izaña, en Noviembre de 1992. Los ozonosondeos se realizan en la estación de radiosondeos de Santa Cruz de Tenerife, situada en el Centro Meteorológico Territorial de Canarias Occidental (36 m s.n.m.), con el equipo descrito anteriormente.

En este programa, y hasta la fecha, está contemplado realizar un ozonosondeo semanal, generalmente los miércoles, salvo durante las campañas intensivas de ozonosondeos (Cuevas *et al.*, 1994; Cuevas *et al.*, 1995b), en las que se puede llegar a realizar más de 20 sondeos mensuales, y de las cuales se han realizado cuatro hasta la fecha (Agosto del 93, Febrero, Junio y Julio del 95).

La sonda ECC se comprueba en tierra comparando los valores de ozono que proporciona con los que mide un analizador de ozono por absorción de UV, un Dasibi-1003-AH, que a su vez es comparado con el Dasibi 1008-RS de la estación de Izaña. Independientemente de esta comparación previa al vuelo de cada sonda con el analizador de ozono superficial, se realiza el protocolo estándar de comprobación mediante la unidad "ozonizadora y de comprobación TSC-1".

La calidad del ozonosondeo se puede determinar mediante el "factor de corrección" que se determina calculando el cociente entre el perfil de ozono integrado desde el nivel de presión equivalente a la altitud del Observatorio de Izaña (en valor promedio es 770 hPa), hasta el límite superior de la atmósfera, y el valor de ozono total en columna proporcionado por el espectrofotómetro Brewer#33 a la misma hora (promedio) del sondeo (Cuevas *et al.*, 1993; Cuevas *et al.*, 1994). La OMM recomienda rechazar el ozonosondeo si el factor de corrección no está entre 0.8 y 1.3. El 80% de los ozonosondeos realizados en Tenerife se encuentran en el rango de factor de corrección de 0.9 a 1.06, por lo que un sondeo es considerado como "defectuoso" si está fuera de este rango, y no se utiliza en el cálculo de perfiles promedios.

El "proceso de normalización del ozonosondeo" (Komhyr, 1986; Claude *et al.*, 1987) por el cual los valores de ozono obtenidos en cada nivel son multiplicados por el factor de corrección, es aplicado cuando se analiza el ozono estratosférico, y no se aplica cuando sólo se utiliza la parte troposférica del sondeo, siguiendo las recomendaciones realizadas por Smit *et al.* (1994). Se sigue este criterio debido a que, en general, los coeficientes sonda/Brewer suelen ser menores a 1, pero en cambio, las sondas ECC suelen sobrestimar el ozono en la troposfera, tal y como hemos visto anteriormente.

El ozonosondeo suele llegar a una altura que oscila entre los 30 y los 35 km, por lo que el perfil vertical de ozono no se realiza realmente hasta el límite superior de la atmósfera. A la cantidad de ozono que no es medida por la sonda se la denomina "ozono residual" (Dütsch, 1966), y esta cantidad es añadida al ozono integrado del perfil vertical de ozono, que se realiza de la manera descrita en el apéndice B (ecuaciones B.7 y B.8), con el fin de poder conocer el ozono total en columna. Para estimar el ozono residual, se asume que la razón de mezcla ($r_3 = 1.6571 \cdot P_3/P$) es constante e igual al último valor medido, para los niveles de altura superiores al alcanzado. Esta suposición se basa en datos experimentales de ozonosondeos que han alcanzado niveles muy altos y de los ozonosondeos realizados con cohetes, que permiten asegurar, sin mucho error, que la razón de mezcla del ozono es constante a partir de un nivel (Khrghian, 1975), y que naturalmente varía de un lugar a otro.

No existe, sin embargo, un criterio único que establezca a partir de qué nivel se debe considerar la razón de mezcla constante y hasta qué nivel los datos proporcionados por el ozonosondeo pueden ser considerados fiables. Existen varios criterios, no encontrándose grandes diferencias en el ozono residual calculados por los mismos, aunque cada uno de los criterios se ajusta mejor a los perfiles de ozono donde son aplicados. Así tenemos que:

* *Komhyr (1986)*, en estados Unidos no integra aquéllos sondeos que no llegan al nivel de altura equivalente a 15 hPa. Para los que alcanzan niveles entre 15 hPa y 7.8 hPa, supone que la razón de mezcla es constante a partir del último nivel alcanzado, y si el sondeo supera el nivel de 7.8 hPa, supone que éste es el último nivel alcanzado y procede como en el caso anterior, no considerando niveles superiores a alturas equivalentes a 7.8 hPa.

* *Düstch (1970)*, en Alemania integran los sondeos que alcanzan al menos un nivel de altura equivalente a 17 hPa, considerando que el último valor obtenido para la razón de mezcla es constante hasta la cima de la atmósfera.

* En Izaña se sigue básicamente el criterio de Komhyr, pero flexibilizándolo un poco, de tal manera que los sondeos son integrados si alcanzan claramente el máximo de ozono, aunque no alcancen el nivel de altura equivalente a 15 hPa, aunque la gran mayoría de ellos se sitúan en niveles entre 15 hPa y 7 hPa. Esta modificación al criterio de Komhyr se adoptó unos meses después de haber comenzado el programa de ozonosondeos, ya que entonces los equipos no estaban optimizados y era relativamente frecuente alcanzar niveles en el rango de 22 hPa-17 hPa. En cualquier caso, se comprobó que el criterio no era malo ya que los factores de corrección frente al Brewer#33 se encontraban en el rango 0.9-1.2. En la actualidad, y aunque los problemas operativos han sido superados, se mantiene el mismo criterio.

Dado que los ozonosondeos se realizan de forma rutinaria una vez por semana como mínimo, independientemente de la situación meteorológica que exista en cada momento, se puede considerar que los perfiles verticales medios son representativos de las condiciones atmosféricas medias en la región de las islas Canarias, para cada época del año.

Los datos de un ozonosondeo son comprobados visualmente, y si existen valores que claramente son erróneos debido a alguna interferencia o fallo en la telemetría, son eliminados. En el proceso de validación de datos para cada nivel, se utilizan además de los valores de ozono, otros datos meteorológicos, como temperatura, humedad y dirección y fuerza del viento, y diferentes parámetros de control, en el nivel dado y en los inmediatamente superior e inferior. Pero además de la información objetiva, en el proceso de depuración de datos se utiliza sobre todo, la experiencia de la persona que evalúa, que es sin duda alguna la más valiosa.

Una vez que los datos son depurados y validados, para cada ozonosondeo se realiza el cálculo de determinados parámetros, así como de la interpolación del ozono y demás parámetros meteorológicos en niveles estándar de presión y en niveles de altura cada 100 ó 250 m. Los más importantes son:

* El ozono residual y el ozono total integrado desde el nivel del mar hasta el límite superior de la atmósfera (UD).

- * El ozono integrado desde el nivel de presión de Izaña hasta el último nivel alcanzado por el ozonosondeo (UD).
- * El factor de corrección por medidas de ozono total del Brewer#33.
- * El ozono integrado en la troposfera, considerando el límite superior de ésta, la tropopausa y el nivel de 200 hPa. (UD).
- * El ozono integrado en la estratosfera: desde la tropopausa hasta el último nivel alcanzado por el ozonosondeo (UD).
- * El ozono integrado desde el nivel del mar hasta el nivel de Izaña.
- * El ozono integrado desde el nivel del mar hasta la base de la inversión de temperatura.
- * El ozono integrado en las capas Umkehr:
 - Capa 0 (Sup.-1000 hPa).
 - Capa 1 (1000 hPa-500 hPa).
 - Capa 2 (500 hPa-250 hPa).
 - Capa 3 (250 hPa-125 hPa).
 - Capa 4 (125 hPa-62.5 hPa).
 - Capa 5 (62.5 hPa-31.2 hPa).
 - Capa 6 (31.2 hPa-15.6 hPa).
 - Capa 7 (15.6 hPa-7.8 hPa).
 - Capa 8 (7.8 hPa-3.9 hPa).
 - Capa 9 (3.9 hPa-1.96 hPa)

* En los niveles de presión de 1000, 960, 850, 770, 700, 600, 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 50, 30, 20 y 10 hPa los datos ozono, temperatura, humedad y viento.(ppbv).

* Determinación para cada nivel del sondeo original y para los niveles interpolados de altura y presión de la densidad parcial de ozono ($\mu\text{g m}^{-3}$), la razón de mezcla de ozono (ppbv y gr gr^{-1}), la densidad molecular de ozono (molec.cm^{-3}), la temperatura potencial (K), la tensión de vapor (hPa) y la densidad molecular de vapor de agua (molec. cm^{-3}).

5.5. Perfiles verticales completos: El ozono en la estratosfera.

Antes de pasar a estudiar los perfiles verticales de ozono en la troposfera, parece conveniente ofrecer la información más relevante correspondiente a los perfiles completos de ozono, ya que existe una estrecha relación entre la media y alta troposfera y la baja estratosfera a través de los procesos de intercambio estratosfera-troposfera.

La concentración de ozono es prácticamente constante en la troposfera, y aumenta con la altura en la estratosfera hasta un máximo que depende de la latitud y de la estación del año. Por encima de este máximo, la concentración decrece casi de una forma exponencial con la altura a través de la estratosfera media y alta, y la baja mesosfera. Las observaciones de ozono con cohetes han demostrado que existe un pequeño máximo secundario en un nivel situado unos pocos kilómetros por encima de la mesopausa (Thomas *et al.*, 1983).

Tal y como indica Khrigian (1975), el máximo es tanto mayor cuanto menor sea su altura, encontrándose en primavera a 25-27 km en los trópicos, con valores de presión parcial de ozono de 140 nb, y en torno a los 18 km en las regiones polares con valores de 220 nb (London, 1985). La razón de mezcla del ozono (en ppmv) es máxima en los trópicos a una altura de 30-35 km.

La distribución vertical de la presión parcial del ozono, tal y como se expone en el apéndice B, está asociada a la cantidad total de ozono, por lo tanto, máximos de ozono altos y situados en niveles bajos están asociados con cantidades de ozono total altas. En cuanto a la climatología de la distribución vertical de ozono y su relación con la meteorología se puede encontrar una descripción detallada en Dütsch (1978; 1980).

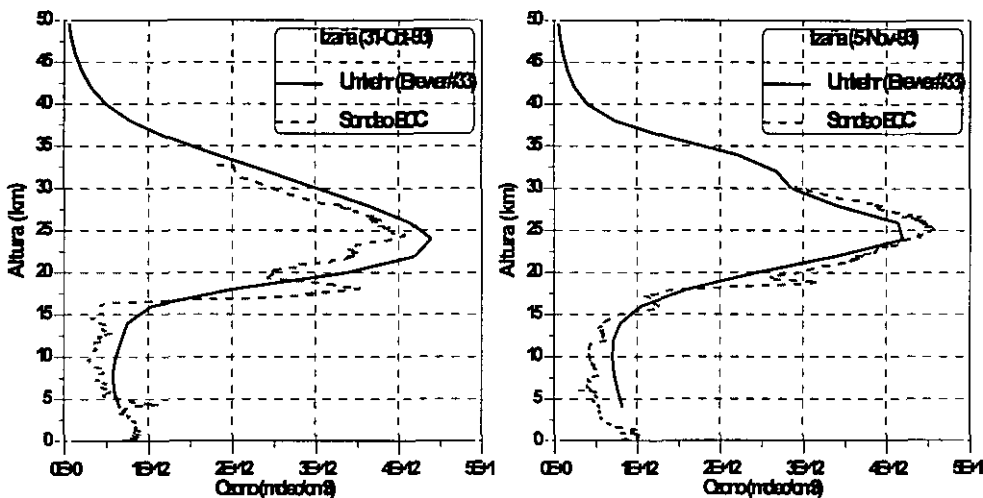


Fig.5.4. Perfiles verticales de ozono en Tenerife realizados con sonda ECC y con el método de inversión Umkehr, para los días 31 de Octubre y 5 de Noviembre de 1993.

En la Fig.5.4. se muestran dos perfiles verticales de ozono realizados el 31 de Octubre y el 5 de Noviembre de 1993, respectivamente, obtenidos mediante ozonosondeos y con la técnica Umkehr. Como se puede apreciar, la descripción sobre la distribución vertical de ozono en la troposfera a partir de la técnica Umkehr es más pobre debido a dos razones:

1. Este método solo proporciona valores a partir de los 4 kilómetros de altura.

2. El proceso de suavizado es intrínseco a la técnica Umkehr, y esta circunstancia impide detectar detalles en la distribución vertical de ozono, que son de una gran importancia en la troposfera, ya que indican procesos de transporte, o producción fotoquímica en los niveles más bajos.

Normalmente, los perfiles Umkehr proporcionan valores del máximo de ozono ligeramente superiores a los obtenidos por medio de los ozonosondeos, como ocurre en el perfil vertical de 31 de Octubre de 1993 (Fig.5.4.).

En las Fig. 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 se muestran los perfiles completos de ozono y de temperatura en la atmósfera, en la vertical de Tenerife, para el invierno (D,E,F), la primavera (M,A,M), el verano (J,J,A) y el otoño (S,O,N). Los perfiles medios están calculados utilizando todos los ozonosondeos realizados desde Noviembre de 1992, que fueron clasificados como "óptimos".

Las Fig.5.9. muestra el coeficiente de variación del ozono para los perfiles medios estacionales. El coeficiente de variación se calcula dividiendo en cada nivel de altura la desviación estándar por el valor medio de la presión parcial de ozono y multiplicándolo por 100.

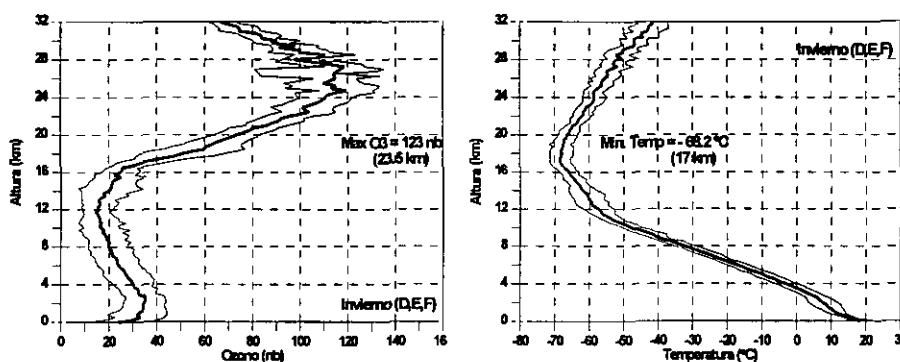


Fig.5.5. Perfiles verticales medios de ozono (izquierda, en nb) y de temperatura (derecha, en °C), con sus correspondientes intervalos de desviación estándar ($\pm \sigma$), sobre Tenerife, en invierno (Diciembre, Enero y Febrero).

En invierno (Fig.5.5.) se observa que el máximo de ozono es de 123 nb y está situado a 23.5 km de altura. El intervalo marcado por la desviación estándar indica que el máximo, en esta época del año, "sufr" frecuentes cambios tanto en su valor como en su altura. La presión parcial de ozono comienza a aumentar a partir de los 12 km, justo a la altitud de la tropopausa en invierno (capítulo 2) hasta alcanzar el máximo. En cuanto a la temperatura, el mínimo medio es de unos -68°C, y es alcanzado a 17 km de altura. La desviación estándar asociada a la temperatura media a cada nivel, es pequeña

en todo el perfil atmosférico, sobre todo en la troposfera, excepto en su parte más baja.

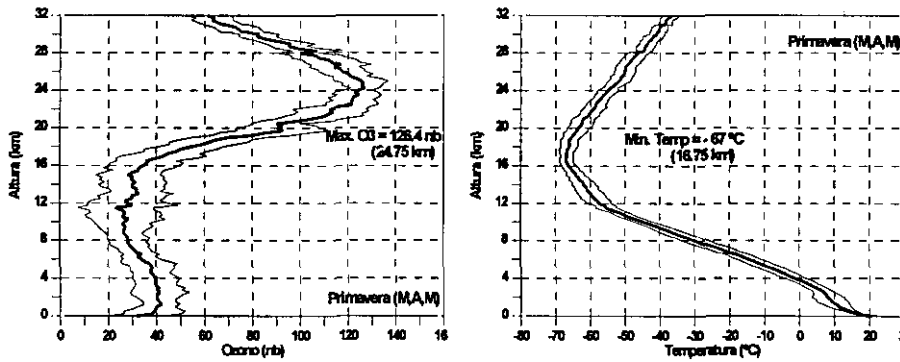


Fig.5.6. Perfiles verticales medios de ozono (izquierda, en nb) y de temperatura (derecha, en °C), con sus correspondientes intervalos de desviación estándar ($\pm \sigma$), sobre Tenerife, en primavera (Marzo, Abril y Mayo).

En primavera (Fig.5.6.), el máximo de ozono aumenta ligeramente hasta situarse en unos 126 nb que se alcanza un poco más arriba, en torno a los 25 km de altura. El intervalo de la desviación estándar, muestra variaciones menores en torno al máximo de ozono que en el perfil medio correspondiente al invierno, pero mayores en el resto de la estratosfera, y notablemente mayores en la troposfera. La presión parcial de ozono comienza a aumentar a partir de los 14-15 km de altura, ya que la tropopausa se ha elevado en relación al invierno. El perfil de temperatura en primavera muestra un mínimo medio de -67°C , similar al del invierno, que está situado en niveles próximos a los 17 km de altura. La desviación estándar asociada a la temperatura media a cada nivel, es pequeña en todo el perfil atmosférico, aunque muestra valores algo mayores en la parte más baja de la troposfera y en la región de la tropopausa.

En verano (Fig.5.7.), el máximo de ozono es mayor que el registrado en primavera, alcanzando un valor de casi 138 nb, a una altura también superior a la que se registra el máximo de ozono en invierno y primavera, 25 km. El intervalo de la desviación estándar asociada a los valores medios de ozono en cada nivel, muestra variaciones relativamente pequeñas en torno al máximo y realmente pequeñas en el resto de la estratosfera. Sin embargo, en la troposfera, y al igual que sucedía en primavera, las variaciones de ozono son significativas. La presión parcial de ozono comienza a aumentar a partir de los 16 km, resultado que está de acuerdo con los obtenidos en el capítulo 2, que muestran que la máxima altura de la tropopausa se produce, en esta época del año, en niveles próximos a los 16 km. El perfil de temperatura muestra que es en verano cuando se registra la mínima estratosférica con casi -71°C , de nuevo a 17 km de altura. La desviación estándar de la temperatura media es

extremadamente pequeña en todo el perfil atmosférico, excepto en la baja troposfera y en la región donde se sitúa el mínimo de temperatura.

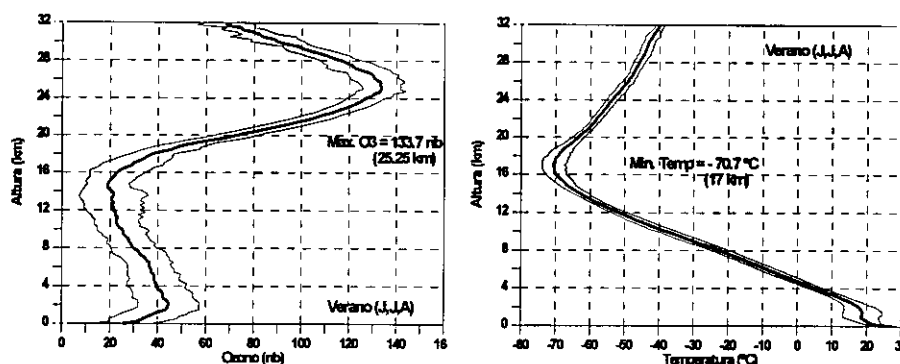


Fig.5.7. Perfiles verticales medios de ozono (izquierda, en nb) y de temperatura (derecha, en °C), con sus correspondientes intervalos de desviación estándar ($\pm \sigma$), sobre Tenerife, en verano (Junio, Julio y Agosto).

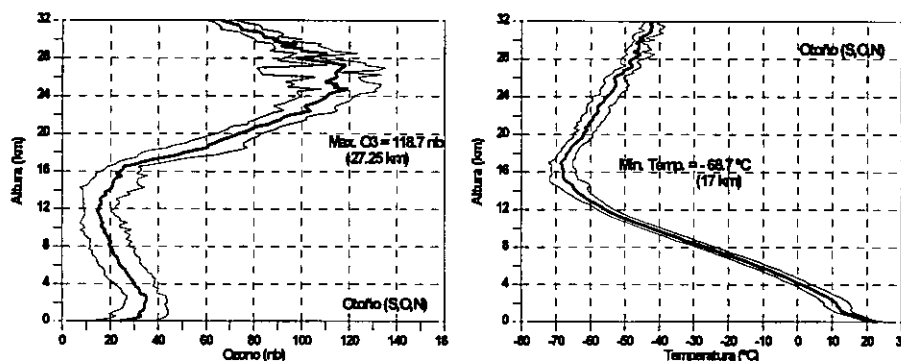


Fig.5.8. Perfiles verticales medios de ozono (izquierda, en nb) y de temperatura (derecha, en °C), con sus correspondientes intervalos de desviación estándar ($\pm \sigma$), sobre Tenerife, en otoño (Septiembre, Octubre y Noviembre).

En otoño (Fig.5.8.), el máximo de ozono disminuye de una forma acusada, registrándose un valor medio de aproximadamente 119 nb a unos 27 km de altura. Cabe ser destacado el hecho de que es en esta época del año cuando el máximo se sitúa más alto y también cuando las variaciones del mismo, tanto en presión parcial de ozono como de altura son mayores, observándose un máximo relativamente ancho y desviaciones relativamente grandes en toda la estratosfera. En la troposfera, y al igual que sucedía en invierno, las variaciones de ozono son poco significativas. La presión parcial de ozono comienza a aumentar en niveles mucho más bajos, 12 km, en

comparación a los que se registran en verano. Esto es debido a una disminución considerable de la altura de la tropopausa, que se sitúa en ésta época del año entre 12 y 13 km. El perfil de temperatura muestra valores extremadamente estables en la troposfera, salvo en la parte más baja, y desviaciones estándar relativamente pequeñas en la estratosfera. El mínimo de temperatura en esta época del año es de alrededor de -69°C a una altura de 17 km.

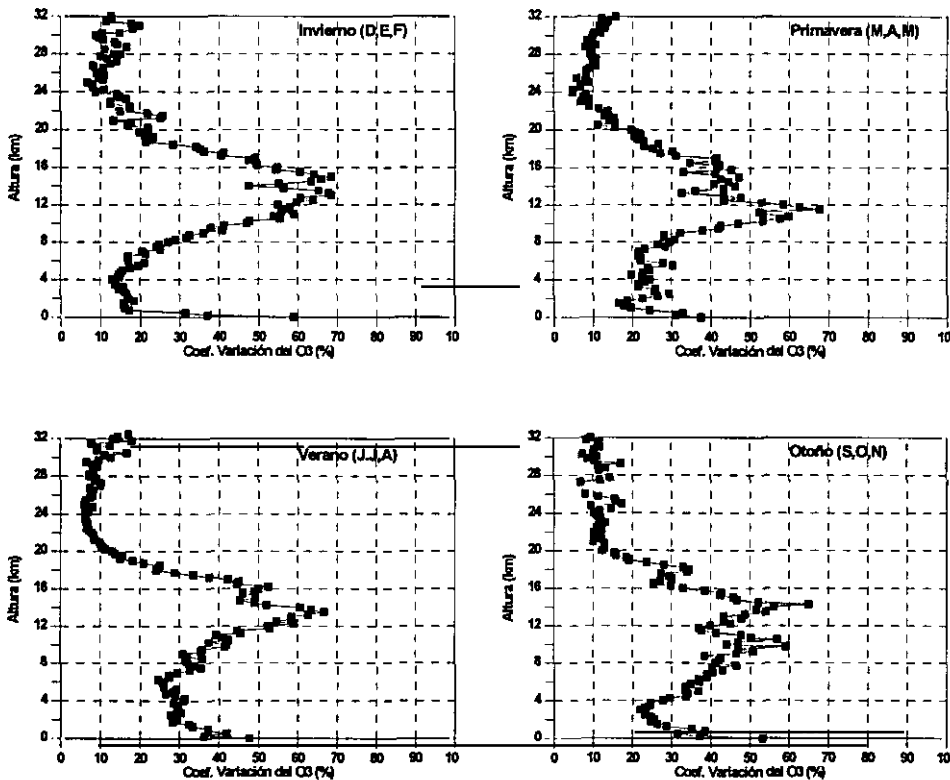


Fig.5.9. Coeficientes de variación del ozono ($\sigma \times 100 /$ valor medio de ozono), en invierno, primavera, verano e invierno.

Como se puede comprobar, el coeficiente de variación disminuye drásticamente en niveles superiores a los 20 kilómetros en las cuatro estaciones, obteniendo coeficientes próximos al 10%. La variabilidad máxima del ozono, en todos los casos, se registra a la altura de la tropopausa, debido a las frecuentes fluctuaciones en la altura de la misma y a que ésta divide dos regiones donde las concentraciones de ozono son muy diferentes. La variabilidad del ozono en la estratosfera es significativamente menor que la registrada en la troposfera, y en general, la variabilidad del ozono en toda la atmósfera, para todas las estaciones del año, es mucho menor que la

registrada por estaciones situadas en latitudes mucho más altas, como la de Åreskutan en Suecia (*Bazhanov, 1994*).

Resumiendo las características generales de los perfiles estratosféricos, y de acuerdo a la clasificación de perfiles de ozono establecida por *Khrgian (1975)*, la distribución vertical de ozono en Tenerife corresponde a una atmósfera tipo tropical, con una capa de ozono relativamente alta, muy estrecha y con un contenido de ozono relativamente bajo. Las variaciones estacionales son suaves, a diferencia de las encontradas en estaciones situadas en latitudes más altas, como por ejemplo, Madrid. Así mismo cabe destacar que la temperatura en los diferentes niveles estratosféricos, muestra pocas variaciones a lo largo del año, menores a 5°C, lo que indica que no existen variaciones importantes en los procesos de transporte en la estratosfera. La escasa variabilidad anual de la temperatura en la baja y media estratosfera es una característica de las atmósferas ecuatorial y tropical (*Rex, 1988*).

En el invierno de 1995 se registraron valores más bajos de temperatura y de ozono que los que se venían observando en años anteriores, hecho que podría estar causado por un aumento en la frecuencia de masas de aire procedentes de la estratosfera ecuatorial, aunque este punto necesita una investigación más detallada, que está fuera de los objetivos de este trabajo.

5.6. Perfiles verticales en la troposfera.

Los perfiles medios de ozono, temperatura y humedad, en la troposfera, que se muestran en las Fig.5.10, 5.11., 5.12. y 5.13., se han obtenido del mismo modo que los perfiles completos, pero para poder analizar mejor la distribución espacial y temporal del ozono, éste ha sido expresado en unidades de razón de mezcla (ppbv), que son las que se suelen utilizar en los estudios de ozono en la troposfera.

5.6.1. La troposfera libre.

5.6.1.1. Análisis de los perfiles verticales.

En la Fig. 5.10. se muestran los perfiles troposféricos correspondientes al invierno. En ellos se puede comprobar cómo el ozono es prácticamente constante, con un valor entre 40 y 50 ppbv, a partir de los 2 km de altura, una vez que nos elevamos sobre la capa de mezcla. El coeficiente de variación del ozono (Fig.5.14.) es menor al 20% en toda la troposfera media y media-alta, alcanzando un valor próximo al 60% entre los 10 y los 12 km. La humedad relativa disminuye rápidamente desde el nivel del mar hasta los 2 km, donde se sitúa en un valor medio en torno al 20%, y la temperatura disminuye también a partir de los 2 km, con una pendiente mayor hasta la tropopausa. El fuerte incremento de ozono a partir de los 10 km se debe a la proximidad de la tropopausa que se encuentra en ésta época del año en su nivel más bajo.

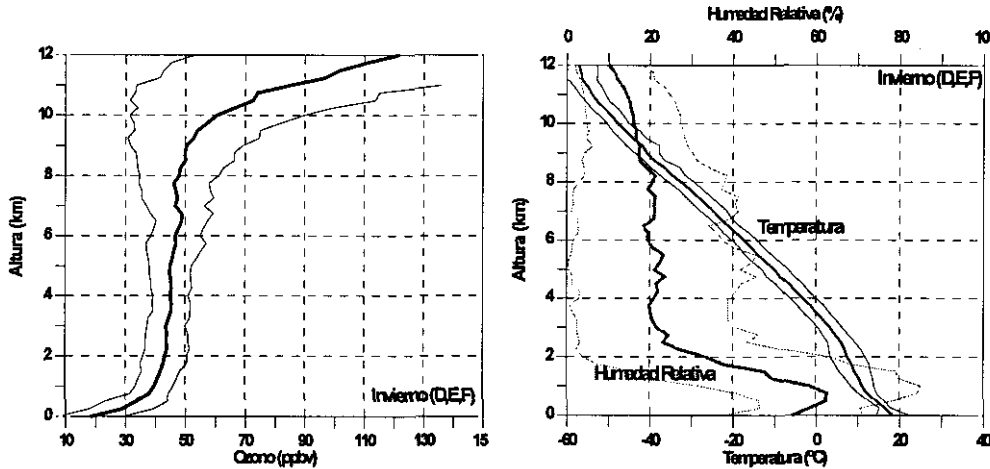


Fig.5.10. Perfiles verticales medios de ozono (izquierda, en ppbv) y de temperatura y humedad (derecha, en $^{\circ}\text{C}$ y %, respectivamente), con sus correspondientes intervalos de desviación estándar ($\pm \sigma$), sobre Tenerife, en invierno (53 ozonosondeos).

En la Fig.5.11. se muestra el perfil troposférico en primavera. la situación es completamente diferente a la mostrada en el invierno, ya que la razón de mezcla de ozono aumenta claramente con la altura, observándose valores superiores a las 50 ppbv por encima de los 2 km, superiores de 60 ppbv, a partir de los 4 km y superiores a 70 ppbv por encima de los 5 km. La variabilidad del ozono en toda la troposfera, indicado por la desviación estándar y por el coeficiente de variación del ozono (Fig.5.14), es sensiblemente superior a la registrada en el invierno. El coeficiente de variación del ozono en la troposfera media y alta se sitúa entre un 20% y un 30%. la razón de mezcla de ozono aumenta más rápidamente con la altura a partir de los 12-13 km, ya que la tropopausa está situada más alta en ésta época del año que en invierno. Es significativo el hecho de que la troposfera libre en esta estación está más seca que en invierno, llegando a registrar valores medios de un 10% entre 4 y 8 km.

La Fig.5.12. muestra los perfiles troposféricos en verano. El hecho de que el perfil de ozono en toda la troposfera sea muy similar al registrado en primavera, con un ritmo de incremento del ozono con la altura parecido, resulta sorprendente si nos atenemos a los resultados mostrados por la literatura clásica. Antes de llegar a los 2 km de altura, la razón de mezcla de ozono es ya superior a las 50 ppbv, y a 5 km de altura es de 70 ppbv. La variabilidad del ozono en la troposfera libre en verano, es incluso superior a la registrada en la primavera, con un coeficiente de variación igual o superior al 30% (Fig.5.14), lo que podría indicar que en dicha región están teniendo lugar en esa época del año importantes procesos fotoquímicos o de transporte (Cuevas *et al.*, 1995c). El ozono no se incrementa muy rápidamente con la altura hasta que se alcanzan los 14 km, ya que en ésta época del año la tropopausa está situada en su nivel más alto. El perfil de humedad muestra

una troposfera libre muy seca, con valores medios por debajo del 20% a partir de los 2 km de altura, aunque cabe destacar un máximo relativo, aunque de pequeña magnitud, situado en torno a los 5 km, y que puede estar asociado a la presencia de altocúmulos en esta época del año. El ritmo de decrecimiento de la temperatura es algo menor que el observado en primavera.

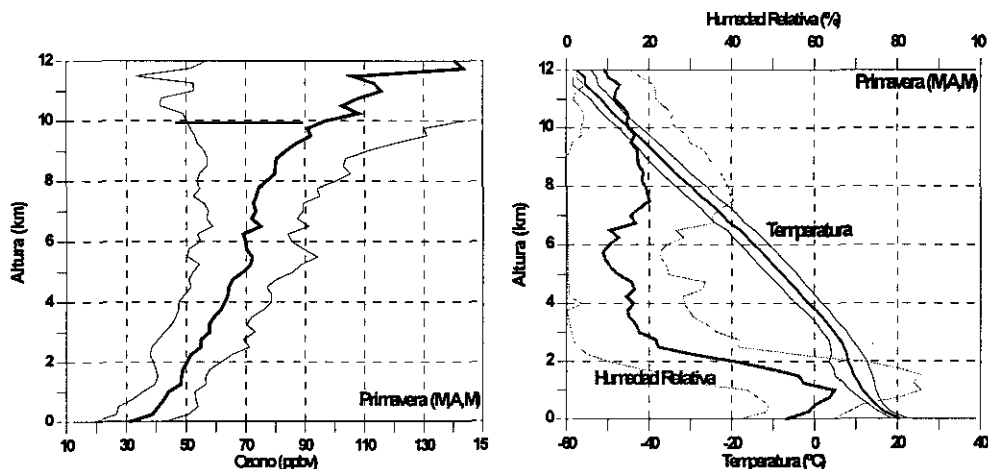


Fig.5.11. Perfiles verticales medios de ozono (izquierda, en ppbv) y de temperatura y humedad (derecha, en °C y %, respectivamente), con sus correspondientes intervalos de desviación estándar ($\pm \sigma$), sobre Tenerife, en primavera (30 ozonosondeos).

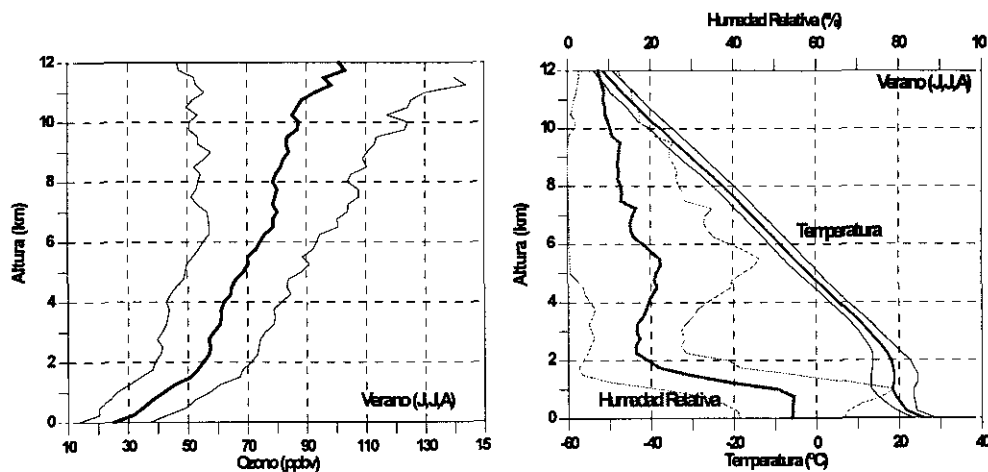


Fig.5.12. Perfiles verticales medios de ozono (izquierda, en ppbv) y de temperatura y humedad (derecha, en °C y %, respectivamente), con sus correspondientes intervalos de desviación estándar ($\pm \sigma$), sobre Tenerife, en verano (91 ozonosondeos).

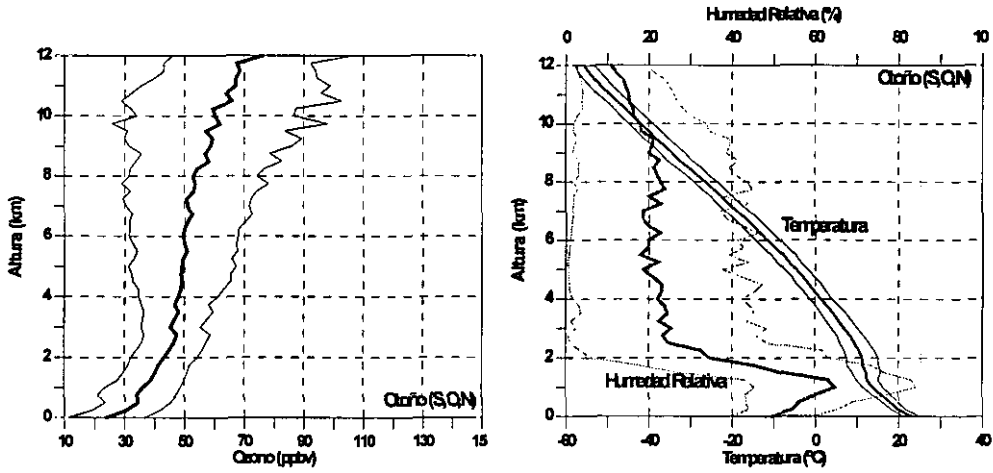


Fig. 5.13. Perfiles verticales medios de ozono (izquierda, en ppbv) y de temperatura y humedad (derecha, en °C y %, respectivamente), con sus correspondientes intervalos de desviación estándar ($\pm \sigma$), sobre Tenerife, en otoño (36 ozonosondeos).

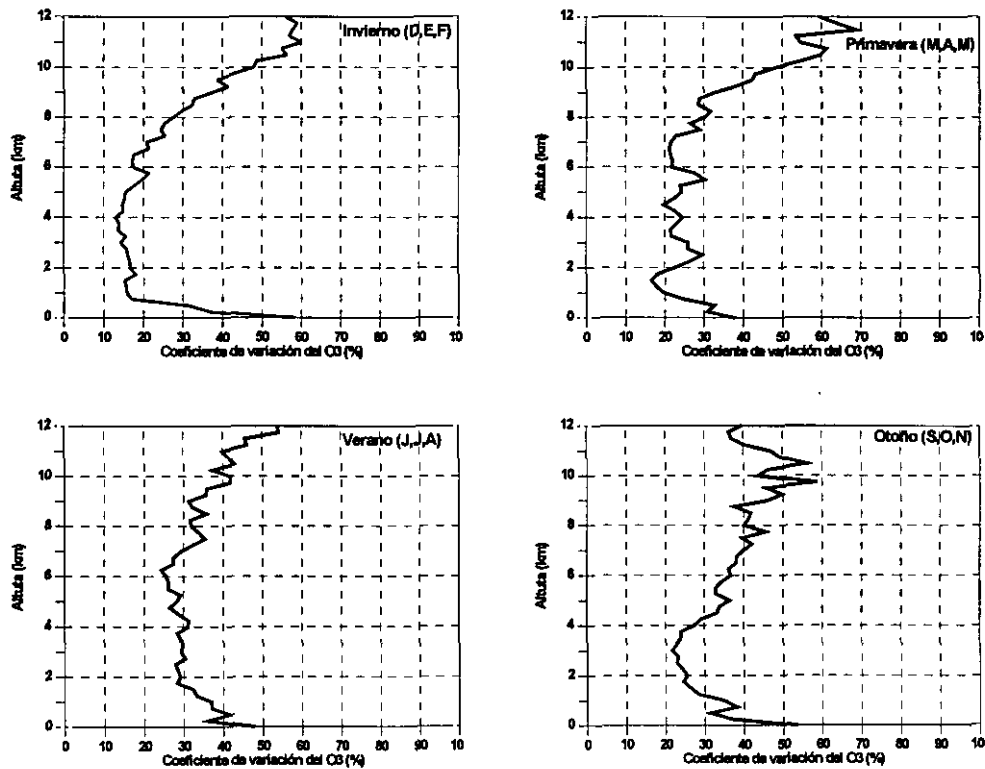


Fig. 5.14. Coeficientes de variación del ozono troposférico ($\sigma \times 100 /$ valor medio de ozono), en invierno, primavera, verano e invierno.

Los perfiles medios en la troposfera libre en otoño se muestran en la Fig.5.13. En ésta época del año se observa un cambio importante respecto a los perfiles medios de la primavera y del verano. Los valores medios de ozono disminuyen significativamente en la troposfera media, obteniéndose un perfil muy similar al observado durante el invierno, con valores de razón de mezcla de ozono casi constantes, en torno a las 50 ppbv, desde los 2 km hasta los 8 km. Aunque el perfil de ozono es casi constante, su variabilidad aumenta, siendo el coeficiente de variación de ozono (Fig.5.14.) superior a un 30% por encima de los 4 km. A partir de los 8-10 km comienza a observarse un incremento más rápido del ozono con la altura, debido a la menor altura de la tropopausa. La humedad relativa por encima de la inversión es baja, en torno al 20%, y casi constante en toda la troposfera. El ritmo de decrecimiento de la temperatura con la altura comienza a acentuarse, asemejándose al observado en el invierno.

En resumen, los perfiles verticales medios en primavera y verano muestran valores realmente altos en la troposfera libre en Tenerife, si se comparan con los obtenidos en Hilo (Hawaii), que se encuentra a 20°N en el océano Pacífico (*Oltmans y Komhyr, 1989*). Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores en el océano Atlántico a la misma latitud, durante campañas realizadas con barcos (*Smit et al., 1989a; 1989b*) o con aviones (*Marengo y Said, 1989*). Los resultados obtenidos de campañas intensivas de ozonosondeos, realizadas simultáneamente en Azores, Bermudas y Tenerife (*Oltmans, 1994; Oltmans et al., 1995*), indican que la troposfera libre sobre el océano Atlántico muestra contenidos muy elevados de ozono. Si tenemos en cuenta que en la región subtropical atlántica no existe una capa de mezcla contaminada como sucede en las regiones continentales, estos altos valores de ozono podrían ser explicados en términos de procesos dinámicos (*Cuevas y García-Méndez, 1995a*).

5.6.1.2. Análisis por niveles.

La Fig.5.15. muestra la evolución anual de la razón de mezcla de ozono (ppbv) en los niveles de 1000, 700, 500 y 300 hPa, respectivamente. Como se puede apreciar, el nivel de 1000 hPa no muestra una variación estacional clara, permaneciendo prácticamente todos los valores por debajo de 50 ppbv. En cambio en la troposfera libre, en los niveles de 700, 500 y 300 hPa (3, 5.6 y 9 km, respectivamente), se observa un claro ciclo anual con valor máximo en verano y mínimo al comienzo del invierno.

Smit et al. (1993), en la estación de Jülich (Alemania), observan que en la capa más baja 0.1-2 km el máximo de ozono se produce en verano y a medida que nos vamos elevando en la troposfera libre, el máximo anual de ozono se va desplazando hacia la primavera, de tal modo que en las capas de 6-9 km y de 9-12 km, el máximo está centrado en Abril. Estos resultados les permiten afirmar que en niveles bajos el máximo de ozono está modulado por procesos fotoquímicos que tienen lugar en la capa de mezcla, ya que la onda de humedad está acoplada con la de ozono, observándose un comportamiento

similar en las capas de 2-4 km y 4-6 km. En cambio, en los niveles más altos de la troposfera, el máximo de ozono estaría modulado por los procesos de intercambio estratosfera-troposfera, ya que la onda de ozono está desfasada en casi 6 meses con la de humedad y en fase con la curva promedio de la transferencia de flujo de la estratosfera (Danielsen y Mohnen, 1977).

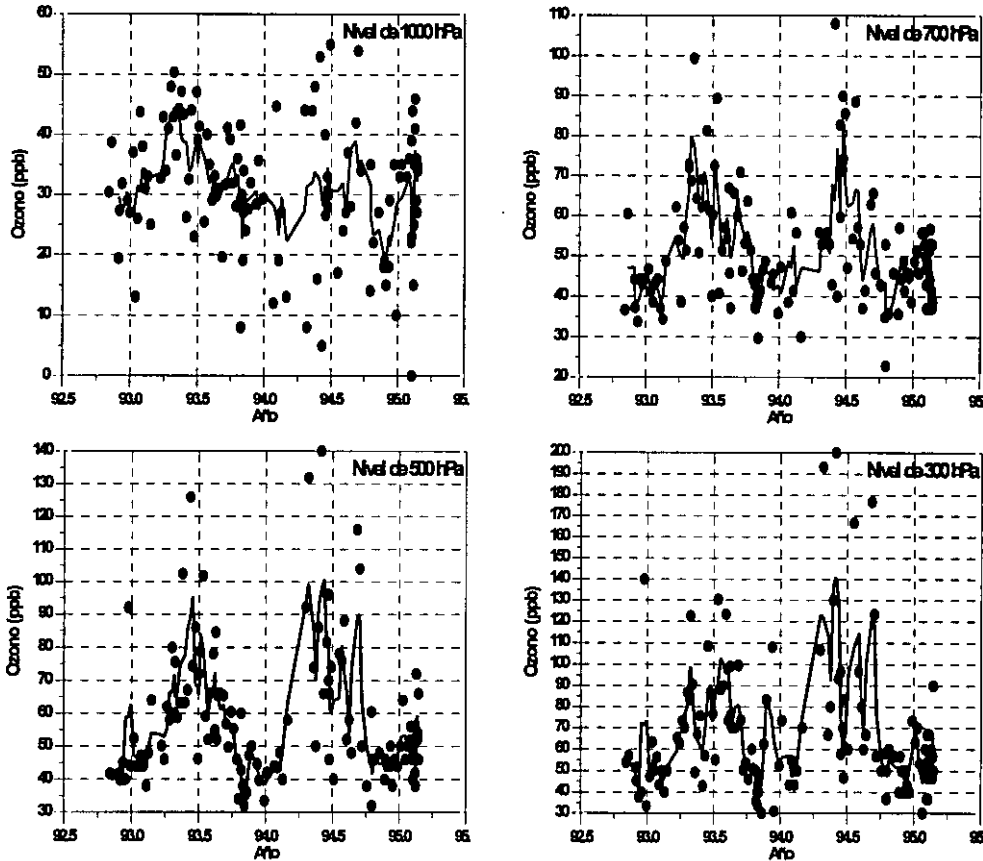


Fig.5.15. Series de ozono (ppbv) en los niveles de 1000, 700, 500 y 300 hPa, respectivamente. Las curvas de ajuste se han obtenido mediante medias móviles de 3 días.

En nuestro caso, el hecho de que a partir de 3 km hasta la alta troposfera la variación anual del ozono sea la misma, parece indicar que los valores altos de ozono, que se producen al final de la primavera y principios del verano, tienen un origen común que no puede ser encontrado en la capa de mezcla, ya que como vimos en el capítulo 2 los procesos convectivos prácticamente no existen en esta latitudes, y como veremos a continuación, los valores de ozono en la capa de mezcla son muy bajos. La explicación a este máximo de ozono en la troposfera libre se da en el capítulo 6.

5.6.2. La capa de mezcla.

En la capa de mezcla tienen lugar una serie de procesos fotoquímicos característicos que hacen que la distribución espacial y temporal del ozono sea muy diferente a la encontrada en la troposfera libre. Por otro lado, la estación VAM de Izaña se encuentra a 2400 m s.n.m. y por lo tanto, próxima a la capa de mezcla, por lo que pequeños desplazamientos verticales de dicha capa podrían afectar a las medidas "de fondo" que se realizan en Izaña.

La capa de mezcla en Tenerife, tal y como se muestra en la Fig.5.16., se caracteriza por ser bastante húmeda y por estar limitada superiormente por una inversión de temperatura. La altura promedio estacional de la base de la inversión de temperatura es indicada mediante una línea gruesa. Tal y como vimos en el capítulo 2, en la capa de mezcla suelen soplar los Alisios que son húmedos y relativamente frescos, y por el contrario, por encima de la capa de inversión suelen soplar aires secos procedentes de la troposfera media, y de latitudes más altas.

La Fig.5.16. muestra el perfil vertical atmosférico de los 3 primeros kilómetros para cada estación. Se ha decidido dibujar juntos los perfiles de humedad y ozono con el fin de poder obtener una rápida imagen de la posición de la capa de mezcla y su influencia en las concentraciones de ozono. Asimismo, se ha dibujado en línea a trazos la posición de Izaña, para estimar la posible influencia que pueda tener en cada estación del año la capa de mezcla sobre el observatorio.

El perfil vertical de gases traza como No_x , CO y el de aerosoles, muestra que todos ellos son máximos en la capa de mezcla (Kleinman y Daum, 1991), disminuyendo rápidamente cuando nos situamos en la atmósfera libre (Ehhalt, 1992). Es también conocido el hecho de que los procesos fotoquímicos que tiene lugar en una capa de mezcla húmeda y relativamente limpia como la que se puede encontrar en Tenerife, producen una destrucción neta de ozono (Lenschow et al., 1982).

El proceso de destrucción de ozono troposférico más importante en latitudes medias del hemisferio norte es el que involucra al H_2O y a la radiación solar (Fishman, 1985), a través de las reacciones A.4. y A.5, que se muestran en el apéndice A, y que tiene una especial importancia en las capas de mezcla limpias (Piotrowicz et al., 1986).

Como podemos observar en la Fig.5.16., la capa de mezcla es muy húmeda, registrándose valores muy bajos de humedad relativa por encima de la inversión de temperatura. También se observa que, para cualquier época del año, la razón de mezcla de ozono es mucho más baja en la capa de mezcla que en la atmósfera libre, aumentando rápidamente desde el suelo hasta el límite superior de la inversión. Esto es así porque al tratarse de una inversión de subsidencia, al límite superior de la misma están continuamente llegando masas de aire de niveles más altos y por lo tanto más ricas en ozono, registrándose por el contrario una destrucción neta de ozono en el seno de la capa de mezcla, que es máxima junto al suelo.

Por otro lado, estos resultados ponen de manifiesto que los altos valores de ozono registrados en la troposfera libre no pueden ser debidos a fenómenos convectivos locales o regionales que eleven masas de aire con altas concentraciones de ozono como puede suceder en regiones continentales como la península Ibérica (Millán y Artíñano, 1992).

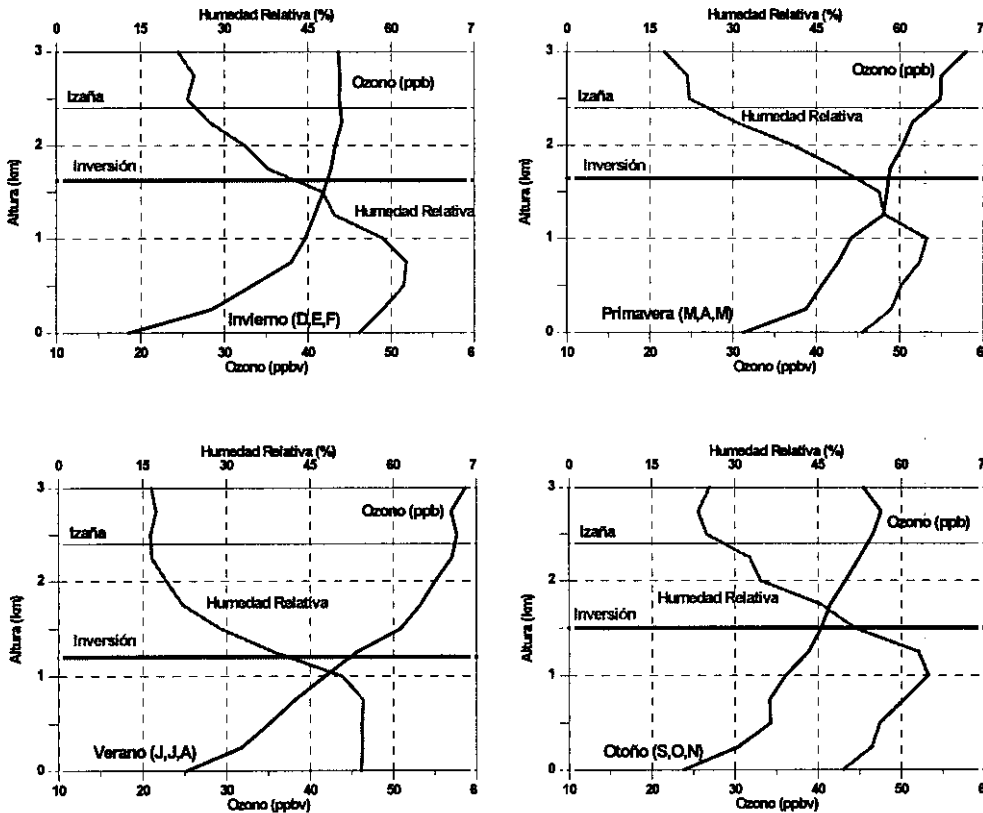


Fig.5.16. Perfiles verticales de ozono (ppbv) y humedad relativa (%) en la "capa de mezcla" en invierno, primavera, verano y otoño, respectivamente. La línea horizontal negra y fina, indica la altura del Observatorio de Izaña, y la línea gris más gruesa, la altura media de la base de la inversión de temperatura.

5.7. Valores integrados del ozono troposférico.

El ozono troposférico se calcula integrando los perfiles de ozono desde el nivel del mar hasta el nivel de la tropopausa, y su variación anual se muestra en la Fig.5.17. (izquierda). Dicho nivel se calcula mediante el criterio establecido por la OMM (Oliva, 1986), pero dado que con relativa frecuencia es difícil de determinar con exactitud, o aparecen dos tropopausas, decidimos calcular el ozono troposférico integrando desde el nivel del mar hasta el nivel

de 200 hPa, que aproximadamente representa el nivel de presión medio anual de la tropopausa. El ozono troposférico calculado mediante la integración del perfil de ozono hasta un nivel fijo, tiene además la ventaja de eliminar las variaciones que pueda tener debido tan solo a desplazamientos verticales de la tropopausa, siendo más representativo del contenido de ozono en la troposfera libre, y siendo más útil en la comparación de los valores a lo largo del año.

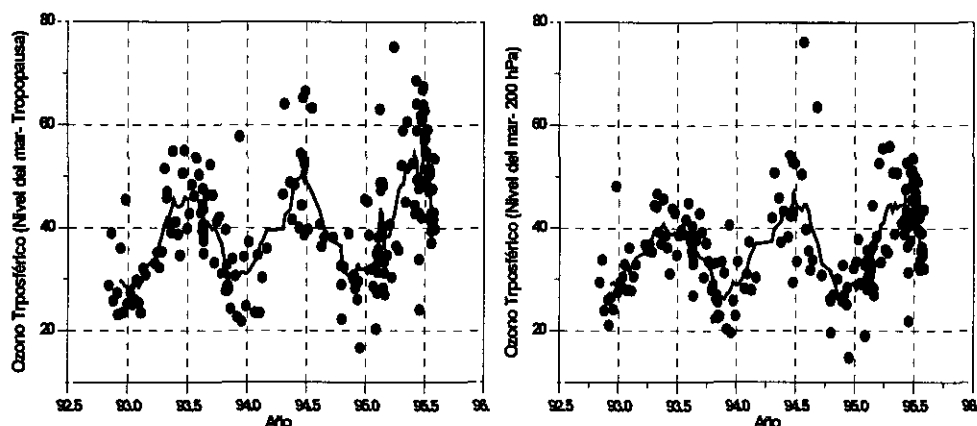


Fig.5.17. Ozono troposférico integrado (UD) desde el nivel del mar hasta la tropopausa, y hasta el nivel de 200 hPa, respectivamente (puntos). Las líneas corresponden al ajuste por medias móviles de 5 días.

En cualquier caso, el ozono troposférico, independientemente de cómo haya sido calculado, muestra una variación estacional clara con un máximo a finales de la primavera y a principios del verano, y un mínimo en invierno. En el mínimo anual, la cantidad de ozono troposférico, con un valor medio de unas 25 UD, representa aproximadamente un 10% del ozono total en columna. En cambio, en el máximo, con un valor medio de unas 45 UD, el ozono troposférico representa entre un 15% y un 16% del total en columna, por lo que en verano, no solo el ozono troposférico es muy alto sino que representa una parte del total que es significativamente mayor que en el resto del año. Estos resultados, por otro lado, eran esperados a la vista de los perfiles troposféricos mostrados en las Fig.5.10, 5.11, 5.12. y 5.13.

Por último, en la Fig.5.18. se muestra el ozono integrado desde el nivel del mar hasta el nivel de presión de Izaña, que tiene un valor medio anual 770 hPa. En esta figura se puede observar una clara variación estacional con un máximo en verano. Estos resultados pueden atribuirse a dos causas:

1. Tal y como hemos visto anteriormente, en la parte central del año el ozono troposférico aumenta significativamente, y esta circunstancia afecta también a la parte más baja de la atmósfera.
2. En verano la inversión se sitúa en su nivel más bajo, por lo que la capa de mezcla se estrecha considerablemente. Como ya hemos visto, los

procesos de destrucción de ozono se producen en la capa de mezcla, por lo que es en verano cuando la porción de atmósfera comprendida entre el nivel del mar y el de Izaña está menos afectada por los procesos de destrucción de ozono.

Tal y como anticipamos en el capítulo 3, este hecho podría explicar en parte las diferencias encontradas entre las medidas realizadas por el TOMS y por el Brewer#33 de Izaña.

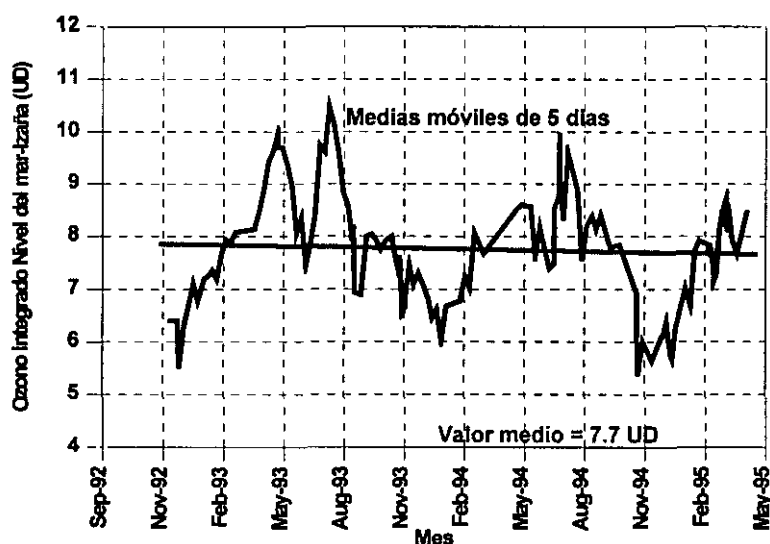


Fig.5.18. Medias móviles de 6 días de la serie de ozono troposférico integrado (UD) desde el nivel del mar hasta el nivel del Observatorio de Izaña (2.4 km).

Capítulo 6

Procesos de transporte de ozono.

*"Would you tell me, please, which way I ought to go from here?",
said Alice,
"That depends a good deal on where you want to get to",
said the Cat,
"I don't much care where",
said Alice,
"then it doesn't matter which way you go",
said the Cat*

Lewis Carroll, 1865

6.1. Introducción.

Los diferentes procesos involucrados en el transporte de masas de aire hacia la región subtropical, tal y como se verá en este capítulo, serán los que modulen la distribución anual del ozono troposférico en Tenerife. Comprender los mecanismos dinámicos que los gobiernan es esencial para entender las fuentes y los sumideros del ozono troposférico en la región subtropical.

6.2. Aspectos característicos de la distribución del ozono superficial y troposférico en Tenerife: Comparación con otras estaciones.

Como se muestra en la Fig.4.4. (capítulo 4), el valor medio anual del ozono superficial en Izaña es de unas 44 ppbv, pero quizás lo que más llame la atención, sea el hecho de que la tendencia sea de -0.17 ppbv/año (-0.37% al año), cuando es un hecho conocido que el ozono superficial está aumentando a nivel mundial. Tal y como se indicaba en el capítulo de introducción, y según diferentes estimaciones, (Volz-Thomas, 1988; Anfossi et al., 1991; Sandroni et al., 1992) el ozono superficial se ha incrementado desde 1870, en unas 4-5 veces. Con medidas más recientes realizadas en diferentes estaciones, también se registran incrementos notables del ozono superficial. Así por ejemplo, la estación de Mauna-Loa (Hawai) registra incrementos de un +0.37%/año (Oltmans y Levy-II, 1994). En las estaciones europeas se observan incrementos importantes como es el caso de las estaciones suizas de Davos y Arosa, en las que se registran aumentos de ozono que se sitúan en torno a un 2% anual (Janach, 1989), o el de las estaciones alemanas de Zugspitze (2965 m s.n.m.) y Hohenpeissenberg (1000 m s.n.m.), con un +3% y un +2.3% anual, respectivamente (Janach, 1989; Kley et al., 1993; Volz-Thomas et al., 1993).

Sin embargo, esta tendencia positiva en el ozono superficial no resulta tan clara cuando se analizan los resultados obtenidos por una red de estaciones más amplia. *Low y Kelly (1992)*, han analizado las series largas de estaciones repartidas por la antigua RDA (5 estaciones), Alemania (4 estaciones en la región correspondiente a la antigua RFA), Gran Bretaña (4 estaciones) y Holanda (6 estaciones), llegando a la conclusión de que las estaciones situadas en el interior del continente, muestran tendencias positivas, y que por el contrario, las estaciones situadas junto al mar, muestran tendencias negativas, sobre todo en verano.

En cuanto al ozono troposférico, en la estación de Hohenpeissenberg se observa, mediante el programa de ozonosondeos, que existe también un incremento de ozono de un +2.6%, a 9 km de altura. Sin embargo, *Oltmans y Levy-II (1989)* observan disminuciones de ozono en la troposfera libre sobre Hawaii, hecho que es explicado por *Oltmans (1993)* en términos de una disminución del ozono en la baja estratosfera.

La Fig.6.1. muestra la distribución anual (por medio de las medias mensuales) del ozono superficial en Izaña, Mauna-Loa (Hawai), Davos (Suiza) y Hohenpeissenberg (Alemania).

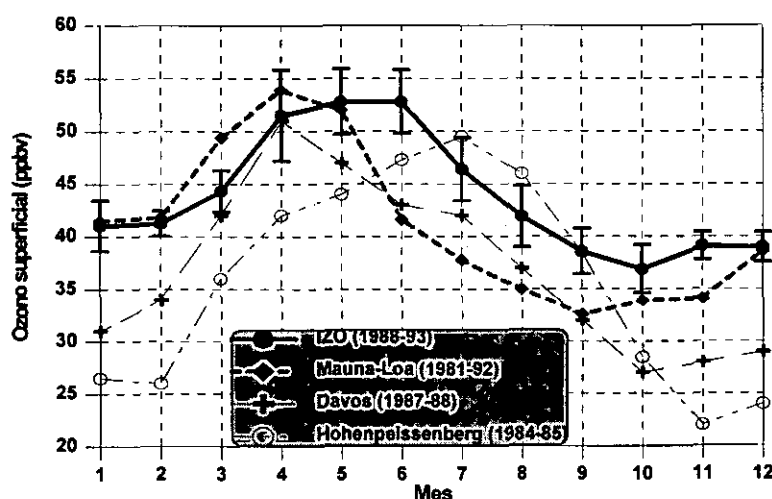


Fig.6.1. Variación anual promedio del ozono superficial (medias mensuales) en las estaciones de Izaña (las barras verticales indican el intervalo $\pm \sigma$), Mauna-Loa (Hawai), Davos (Suiza) y Hohenpeissenberg (Alemania).

Durante los meses de invierno y otoño los valores de ozono superficial de Izaña son muy similares a los registrados en Mauna-Loa, resultado por otro lado esperado, por cuanto ambas estaciones se encuentran en altura y en latitudes similares. Sin embargo, llama la atención que el máximo en Izaña, se registra entre 1 y 2 meses más tarde que en Mauna-Loa y que en Davos, relativamente ancho y abarcando la primavera y gran parte del verano.

También resulta evidente que el máximo de ozono en Izaña es similar al registrado en Mauna-Loa y superior al registrado en las estaciones de Davos y Hohenpeissenberg. El máximo de ozono superficial registrado en ésta última en el mes de Julio, se debe en gran parte a producción fotoquímica en la capa de mezcla contaminada continental, la cual ha registrado un notable incremento de ozono en los últimos años (*Janach, 1989*).

Por otro lado, en el capítulo 4 ya se mencionó el hecho de que en primavera y verano se registran en Izaña valores muy altos y muy bajos de ozono superficial. Esta circunstancia se puede observar mejor utilizando los residuos diarios de ozono para cada año (Fig.6.2.), los cuales muestran un máximo de amplitud en el verano, tanto para valores positivos como negativos. Este hecho indica que en esta época del año tiene lugar procesos atmosféricos que provocan valores muy bajos y muy altos de ozono en la misma época del año.

Una vez llegado a este punto cabe plantearse las siguientes preguntas:

1. ¿Cómo es posible que en el periodo de verano la concentración de ozono superficial en Izaña sea considerablemente superior a la registrada en Mauna-Loa, con la que debería guardar mayor similitud dado que ambas estaciones se encuentran en condiciones similares de latitud, altura, y localización (en islas) ?

2. ¿Cómo es posible que los valores medios mensuales, y numerosos valores diarios de ozono superficial registrados en verano en Izaña sean semejantes o superiores a los observados en estaciones europeas más beneficiadas por el gradiente latitudinal de ozono superficial (valores de ozono más altos hacia el norte) que existe en esta época del año (*Logan, 1985; London, 1985*) ?

3. ¿Qué tipos de procesos atmosféricos son los que harían posible cambios significativos y rápidos en las concentraciones de ozono superficial registradas en Izaña, sobre todo en verano ?.

Dado que el comportamiento "anómalo" del ozono superficial en Izaña se presenta en la última parte de la primavera y en prácticamente todo el verano, prestaremos una especial atención a ésta época del año, donde como veremos posteriormente, tienen lugar procesos atmosféricos muy característicos.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados anteriormente, empezamos a sospechar que sobre la región subtropical deberían tener lugar en verano procesos dinámicos muy eficaces que aporten una cantidad "extra" de ozono troposférico. La primera teoría que trataba de explicar el "exceso" de ozono superficial en Izaña, lo hacía en términos de transporte de largo recorrido procedente de lugares altamente contaminados, especialmente Europa (*Schmitt et al., 1988, 1992*), pero volvamos a hacer de nuevo la pregunta:

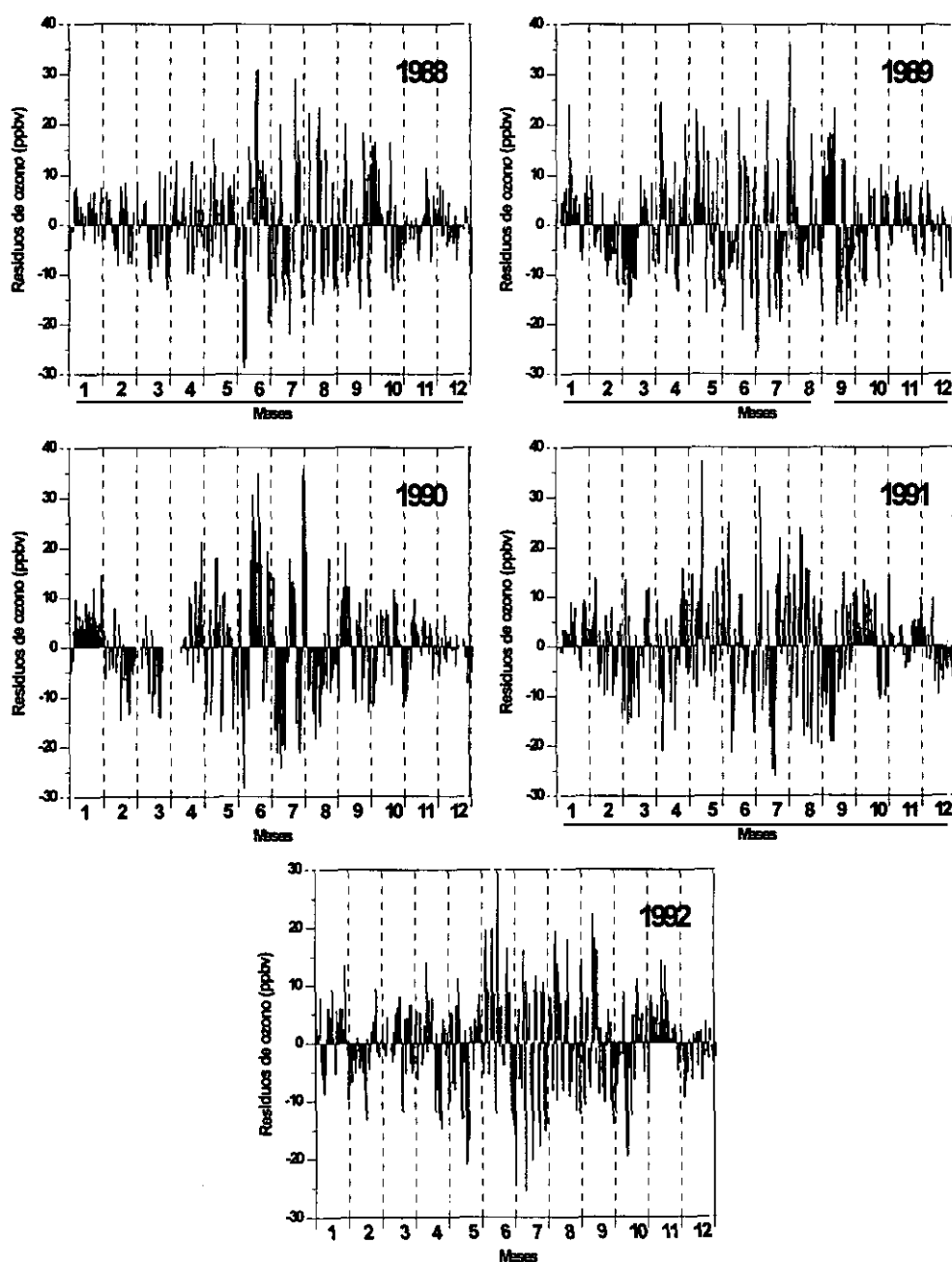


Fig.6.2. Residuos diarios de ozono superficial obtenidos del ajuste de las variaciones de ozono para cada año mediante una curva tipo coseno.

¿ Cómo es posible que los valores de ozono superficial medidos en Izaña en verano sean similares o más altos a los registrados en estaciones europeas

altamente influenciadas por procesos fotoquímicos que tienen lugar en regiones muy cercanas a las mismas?

Para poder responder a las preguntas anteriormente planteadas, debemos recurrir al análisis de la distribución vertical del ozono en la troposfera. Los perfiles verticales de ozono estacionales en Tenerife (Fig.6.3.) muestran valores relativamente bajos de ozono a lo largo de toda la troposfera en otoño y en invierno. En estas estaciones los valores de ozono aumentan desde el nivel del mar hasta el tope de la inversión, a partir del cual se registra un perfil de ozono constante con valores medios inferiores a 55 ppbv. En cambio, en primavera y verano, se observa un claro aumento de la concentración de ozono con la altura (5 ppbv km^{-1} entre 2 y 6 km), registrándose valores medios superiores a 60 ppbv por encima de 2.5 km. Llama la atención el hecho de que el perfil correspondiente al verano sea muy similar al de la primavera, excepto en la parte superior de la troposfera en la que una tropopausa más baja en primavera implica valores más altos de ozono. En verano cabría esperar valores más bajos de ozono a lo largo de toda la troposfera en comparación con la primavera, como así se registra en otras estaciones del hemisferio norte (*Oltmans et al., 1989*), por lo que algún mecanismo atmosférico de relativa intensidad debe estar influyendo de una manera importante en las medidas de ozono registradas sobre Tenerife en esta época del año.

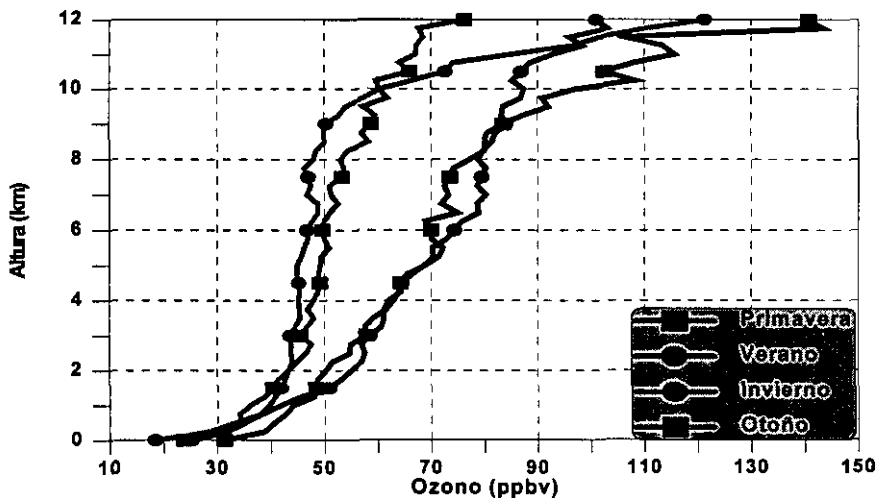


Fig.6.3. Perfiles medios de ozono troposférico (ppbv) en la estación de Tenerife para la primavera (M,A,M), el verano (J,J,A), el otoño (S,O,N) y el invierno (D,E,F).

Si se comparan los perfiles estacionales medios de ozono troposférico de Madrid y Tenerife (Fig.6.4.), se observa que los correspondientes a la primavera y al verano son muy similares, cuando existe un claro gradiente latitudinal de ozono troposférico en esta época del año, con valores más altos de ozono hacia el norte. Las diferencias encontradas en la parte superior de la

troposfera, con valores más altos sobre Madrid, pueden ser atribuidas a la considerable menor altura de la tropopausa sobre esta estación. Cabe ser destacado el hecho de que el ozono troposférico en Madrid en verano es superior al registrado en Tenerife en los 4 primeros kilómetros, si bien a partir de los 2 km las diferencias se hacen muy pequeñas. Este hecho está asociado con la mayor producción fotoquímica de ozono en la capa de mezcla sobre Madrid. Sin embargo, los valores en niveles más altos son extraordinariamente parecidos en ambas estaciones, por lo que no parece que la fuente antrópica sea la causante de valores de ozono relativamente altos en el resto de la troposfera sobre Madrid.

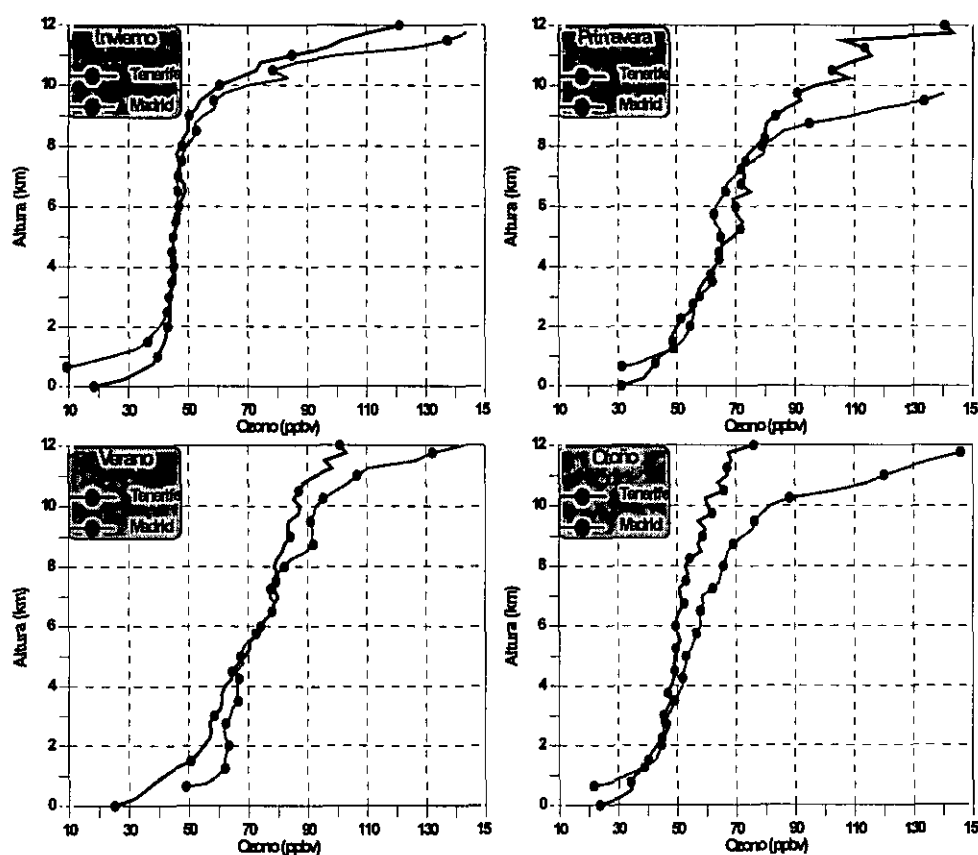


Fig.6.4. Perfiles medios de ozono troposférico en Tenerife y en Madrid para las cuatro estaciones.

De hecho, un detallado análisis de los mapas sinópticos a diferentes niveles y del ozono troposférico sobre Madrid en verano, nos permite observar que los valores altos de ozono se presentan asociados a fuerte subsidencia sobre la península Ibérica, mostrando los perfiles individuales de ozono, una buena correlación negativa con la temperatura de rocío, al contrario de lo mostrado por *Smit et al (1992)* sobre Jülich (Alemania), donde los valores

altos de ozono están asociados a procesos fotoquímicos, y en la que se observa una correlación positiva entre el ozono y la temperatura de rocío.

Una visión más detallada del comportamiento estacional del ozono troposférico sobre Tenerife se puede obtener a través de la sección vertical de ozono troposférico a lo largo de los años (Fig.6.5.). En esta figura se pueden observar claramente valores altos de ozono troposférico en primavera y verano, que se distribuyen como "lenguas" que "caen" desde niveles altos de la troposfera.

Por otro lado, podemos observar que los valores altos de ozono no se limitan a una delgada capa, sino que se distribuyen a lo largo de toda la troposfera, sugiriendo este hecho que los valores de ozono no pueden ser debidos a procesos de transporte horizontal que tan solo afectarían a una capa atmosférica más o menos ancha, y que debemos buscar la respuesta en procesos dinámicos o fotoquímicos con mayor extensión vertical.

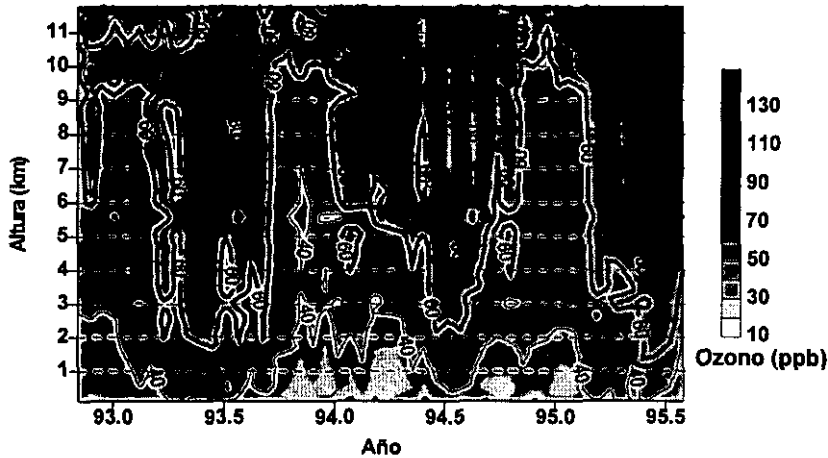


Fig. 6.5. Sección Tiempo/Altura de ozono troposférico (ppbv) obtenido de los ozonosondeos de Tenerife.

Todos estos resultados junto al hecho de que los "picos" de ozono en la troposfera se encuentran **siempre** asociados a valores muy bajos de temperatura y humedad, indican que la causa de que registremos una troposfera subtropical rica en ozono hay que buscarla en las frecuentes intrusiones de aire procedentes de la alta troposfera o de la baja estratosfera.

6.3. Relación del ozono superficial con otros componentes atmosféricos.

El ozono total.

La primera "evidencia" que permitió sospechar que la hipótesis del transporte de largo recorrido procedente de Europa no era muy consistente,

fue la proporcionada por las inesperadas y curiosas correlaciones encontradas entre el ozono total en columna y el ozono superficial, observadas ya en 1991. Aunque las correlaciones no eran perfectas (Fig.6.6.), si permitían vislumbrar una cierta concordancia entre las medidas de ozono total y superficial. Periodos de días con valores más altos de ozono superficial se correspondían con valores más altos de ozono total y viceversa. El hecho inaudito de que se observara a lo largo de los meses una cierta relación entre dos parámetros que, como muestran los resultados de otras estaciones, no tienen conexión alguna, permitió imaginar que los procesos que modulaban los valores de ozono superficial eran de tal intensidad que de algún modo influían en los valores de ozono total en columna. Como se trataba, sin duda alguna, de procesos dinámicos en la troposfera, debían modular la concentración de ozono en una buena parte de la misma para que tuvieran un "reflejo" en las medidas de ozono total, ya que el ozono troposférico representa tan solo un 10%-15% del ozono total, y además éste no varía tanto en tan poco tiempo en una región subtropical.

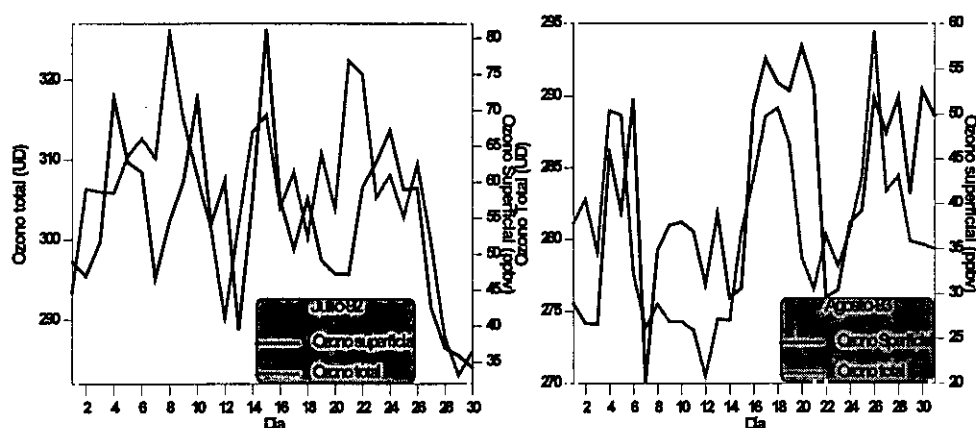


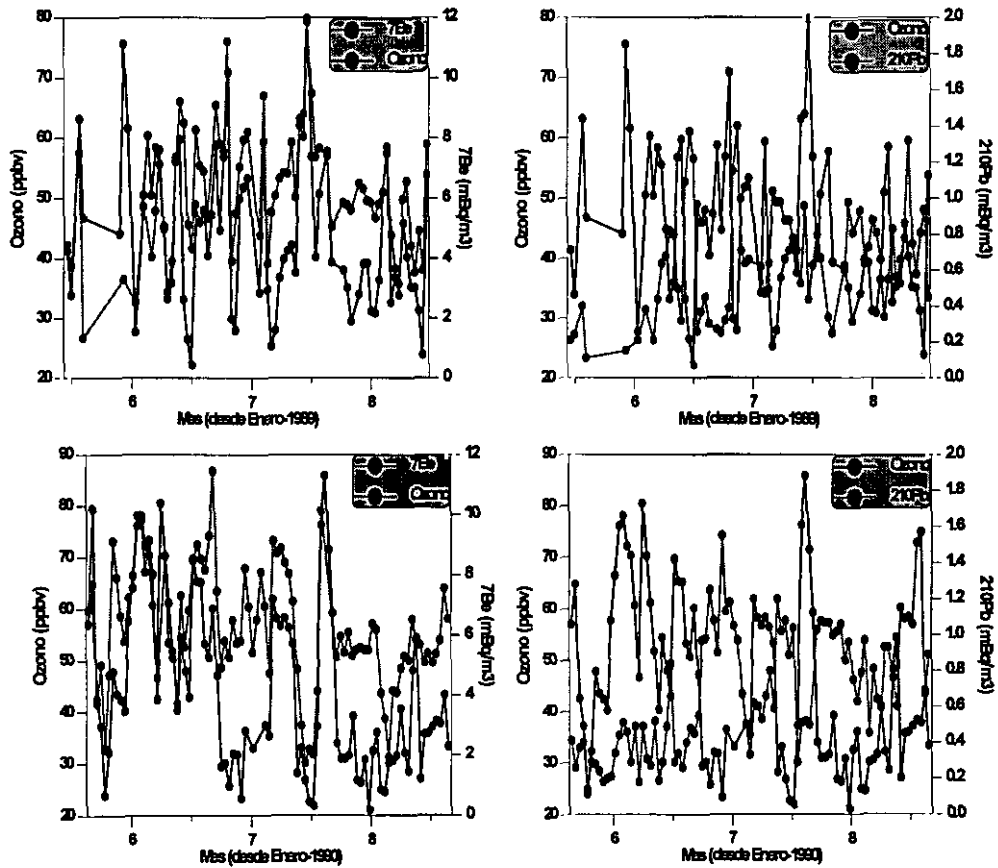
Fig.6.6. Ozono total en columna y ozono superficial medidos en Izaña en Julio-92 y Agosto-93.

^7Be y ^{210}Pb .

Una potente herramienta que permite realizar una primera discriminación sobre los posibles mecanismos que modulan el ozono troposférico, es el análisis de aerosoles como los sulfatos, nitratos, ^7Be y ^{210}Pb , ya que son componentes que tienen diferentes orígenes geográficos y son producidos por fuentes de muy diferente naturaleza.

Las variaciones diarias de ozono correlacionan día a día muy bien con las de ^7Be , como se puede observar en la Fig.6.7., de tal modo que a valores altos de ozono corresponden valores altos de ^7Be , y viceversa. Por el contrario, en esta misma figura se puede observar una clara correlación negativa entre el ozono y el ^{210}Pb .

Para poder estimar mejor la contribución de la alta troposfera y de la capa de mezcla continental, con la única información proporcionada por los mencionados trazadores radiactivos, se define la "fracción normalizada" del ^7Be (Prospero *et al.*, 1995) de la siguiente manera: $f(^7\text{Be}_n) = ^7\text{Be}_n / (^7\text{Be}_n + ^{210}\text{Pb}_n)$. Donde $^7\text{Be}_n$ y $^{210}\text{Pb}_n$ se calcula previamente dividiendo cada dato diario de ^7Be y ^{210}Pb , por sus respectivas medias con el fin de obtener una concentración normalizada de ambos radiotrazadores. Como tanto el ^7Be como el ^{210}Pb son transportados por aerosoles, el valor de la fracción está muy poco afectado por procesos atmosféricos de eliminación de aerosoles, como por ejemplo a través de la precipitación. La correlación entre el ozono superficial y $f(^7\text{Be}_n)$, con un $r^2 = 0.58$, representa un indicio de que los valores altos de ozono superficial puedan estar originados en la alta troposfera o en la baja estratosfera.



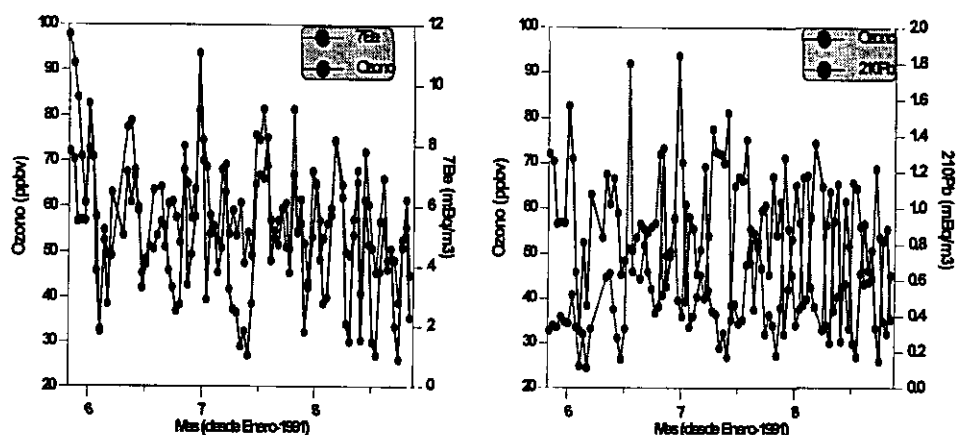


Fig.6.7. Ozono superficial frente a ^7Be (figuras de la izquierda) y frente a ^{210}Pb (figuras de la derecha) para el periodo de verano (Junio, Julio y Agosto), en 1989, 1990 y 1991, respectivamente.

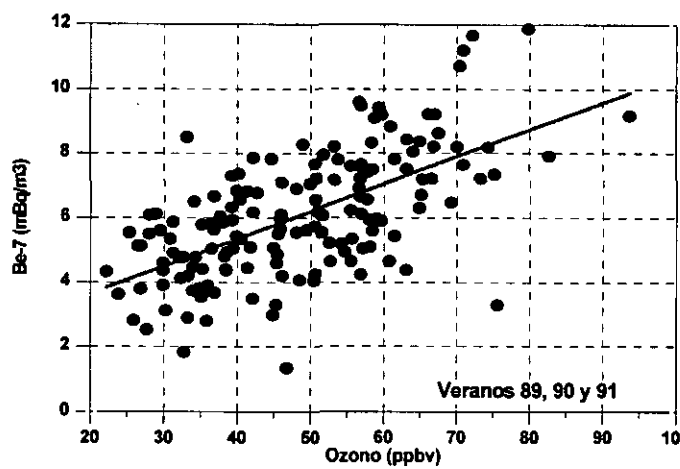


Fig.6.8. Ozono superficial frente a ^7Be .

La buena correlación entre el ^7Be y el ozono superficial en Izaña se muestra en la Fig.6.8. donde se han dibujado los meses de verano de los años 89, 90 y 91.

NO_3^- y SO_4^{2-} .

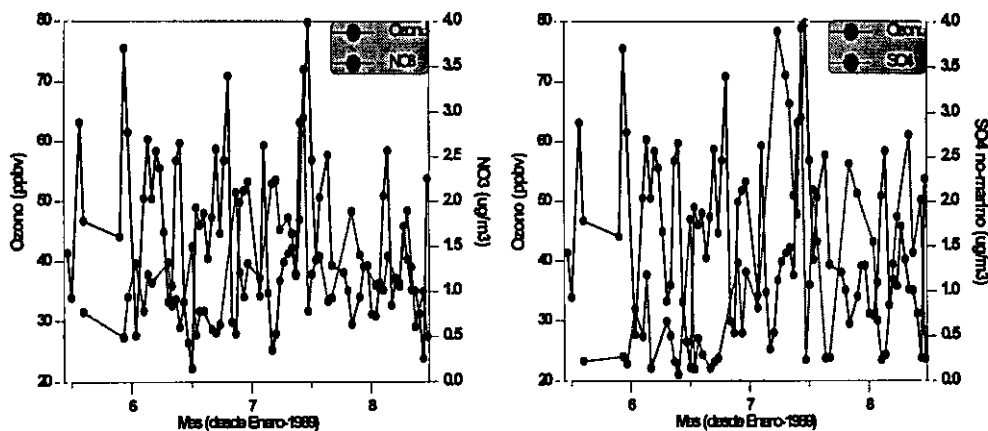
Por otra parte, se sabe que el NO_3^- y el SO_4^{2-} que se encuentra sobre el Atlántico, es en su mayor parte originado por fuentes antrópicas (*Savoie et al., 1992, 1995; Arimoto et al., 1992*).

En Izaña la razón NO_3^-/O_3 durante los episodios de concentraciones altas de ozono está en el rango de 0.004-0.008 (los valores típicos para el NO_3^- son

de $0.5\text{--}1\ \mu\text{g m}^{-3}$ y de $50\text{--}60$ ppbv para el O_3 , y estos valores son los que se suelen encontrar en la alta troposfera sobre Europa (Murphy et al., 1993).

Los valores más bajos de SO_4^{2-} y NO_3^- están invariablemente asociados con picos altos de ozono y, por el contrario, valores altos de estos aerosoles se corresponden con valores bajos de ozono, como se muestra en la Fig.6.9. Muchos de los valores de nss-SO_4^{2-} que están asociados con valores altos de ozono se encuentran en el rango de $0.1\text{--}0.4\ \mu\text{g m}^{-3}$ (23-93 pptv). Estos valores son similares a los medidos en diferentes estaciones remotas del Pacífico en el hemisferio sur (Savoie et al., 1989b), donde se registran los valores más bajos de SO_4^{2-} y NO_3^- a nivel mundial, por lo que los valores altos de ozono medidos en Izaña difícilmente pueden ser explicados en términos de transporte de largo recorrido de masas de aire procedentes de regiones industrializadas. Por el contrario, los valores más altos de SO_4^{2-} , que están siempre asociados a valores muy bajos de ozono, son a menudo un orden de magnitud mayor.

Aunque en la Fig.6.9. se puede observar que el comportamiento del NO_3^- es similar al del SO_4^{2-} , existe un aspecto que los diferencia notablemente. En Izaña la razón $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ cambia rápidamente con respecto a los cambios que se producen en el ozono. Cuando las concentraciones de aerosoles son altas, la razón $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ se encuentra en el rango $1\text{--}0.5$, valores típicos de masas de aire de regiones con contaminación industrial. Estas condiciones se encuentran normalmente asociadas a valores de ozono medios ($35\text{--}50$ ppbv) o bajos (menos de 35 ppbv). Cuando las concentraciones de aerosoles son bajas, la razón $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ es normalmente superior a 1 y muy a menudo superior a 2, valores éstos mucho más altos a los que se observan en masas de aire contaminadas. En estas situaciones se registran valores de ozono superficial superiores a 50 ppbv, lo que podría indicar una posible fuente situada en la alta troposfera o baja estratosfera, ya que tanto el ozono como los NO_y muestran valores muy altos en esta región atmosférica y una buena correlación positiva entre ellos (Murphy et al., 1993).



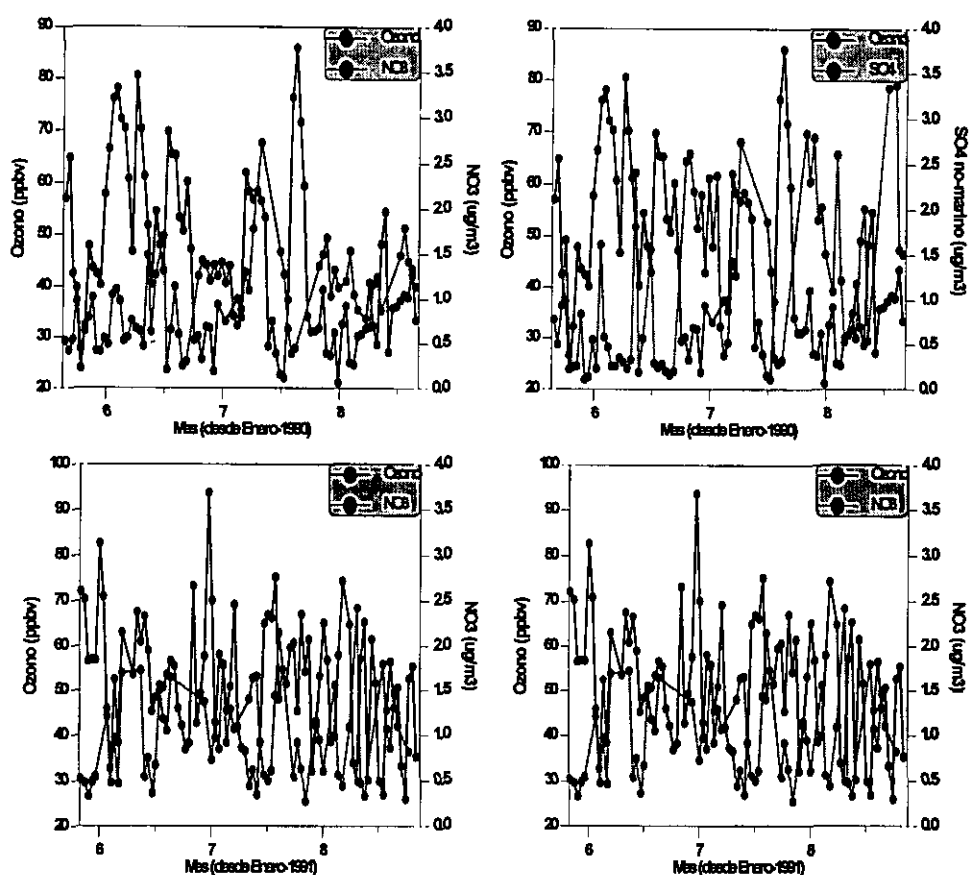


Fig.6.9. Ozono superficial frente a NO_3^- (figuras de la izquierda) y frente a $\text{SO}_4^{=}$ (figuras de la derecha) para el periodo de verano (Junio, Julio y Agosto), en 1989, 1990 y 1991, respectivamente.

Por último, sabemos que los valores altos de ^{210}Pb están asociados con masas de aire continentales, y generalmente cuando se obtienen concentraciones altas de este componente, se registran valores altos de NO_3^- y $\text{SO}_4^{=}$, por lo que se puede concluir que estos componentes son transportados desde regiones contaminadas continentales. Este hecho ha sido comprobado mediante el análisis de trayectorias isentrópicas, que muestran que cuando estos componentes muestran valores altos, las masas de aire proceden de Europa o de África del norte.

Aerosol Aluminio.

La confirmación de estos resultados la proporciona el contenido en aerosoles particulados, ya que bajo estas situaciones las concentraciones de estos aerosoles aumentan considerablemente, tal y como se puede ver en la

Fig.6.10.. En esta figura se observa una gran correlación negativa entre el ozono superficial y el aerosol Al para todo el verano (1990).

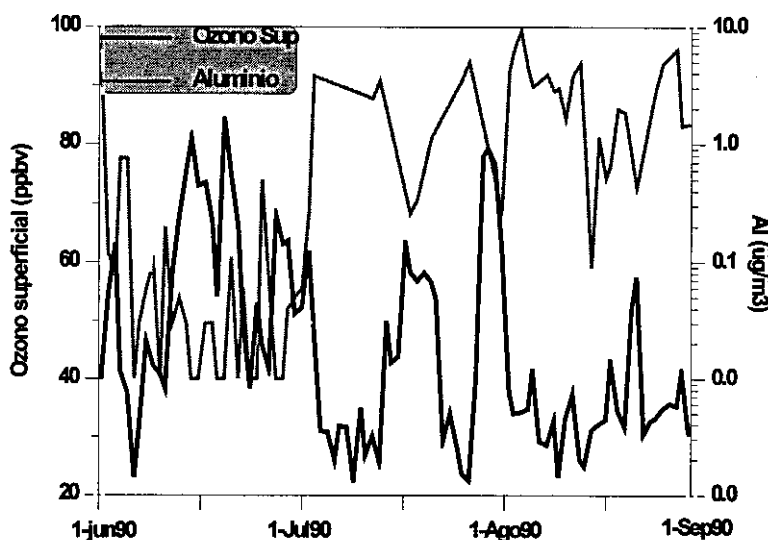


Fig.6.10. Ozono superficial (ppbv) y aerosol Aluminio ($\mu\text{g m}^{-3}$) para el verano de 1990. La escala correspondiente al aerosol Aluminio es exponencial.

Cabe destacar que en Junio los valores de aerosol Aluminio son muy bajos (la mayor parte de ellos por debajo de $0.15 \mu\text{g m}^{-3}$) y los valores de ozono superficial relativamente altos. A partir de Julio un gran número de muestras registran concentraciones de aerosol Aluminio superiores a $1 \mu\text{g m}^{-3}$, y las concentraciones de ozono disminuyen significativamente. Estos resultados se obtienen todos los años, y si tenemos en cuenta que el aerosol Aluminio, de origen cortical correlaciona muy bien con otros aerosoles representativos de la capa de mezcla continental, como vimos en el capítulo 3, estos resultados confirman que los valores altos de ozono no provienen de la baja troposfera sobre los continentes. En realidad los valores altos de aerosol Aluminio se suelen producir bajo situaciones de Sahara.

Espesor óptico de aerosoles.

Otros resultados que apoyan a los anteriores provienen de las medidas de espesor óptico atmosférico en las longitudes de onda de 368 nm, 500 nm y 778 nm, efectuadas con el espectrofotómetro PMOD/WRC del Observatorio de Izaña. Como se puede apreciar en la Fig.6.11., existe de nuevo una correlación negativa muy buena entre el ozono superficial y el espesor óptico en 500 nm y 778 nm, ya que los valores altos de turbiedad atmosférica están asociados a la llegada a Izaña de masas de aire procedentes de niveles bajos con un mayor contenido de partículas en suspensión.

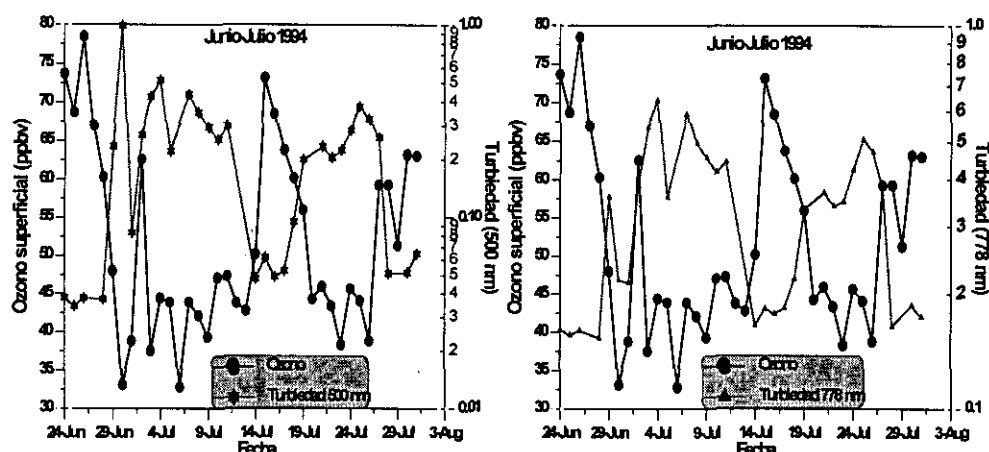


Fig.6.11. Ozono superficial frente a espesor óptico de aerosoles en 500 nm y 778 nm, respectivamente para el periodo Junio-Julio de 1994.

La situación contraria la podemos encontrar en los episodios de valores altos de ozono y bajos de aerosoles, asociados con trayectorias provenientes de la media y alta troposfera sobre el Atlántico norte, y que generalmente no pasan sobre el continente europeo.

La abundancia relativa de msm-SO_4^{2-} y NO_3^- está estrechamente ligada al origen de la masa de aire, y normalmente se utiliza la "fracción normalizada" del NO_3^- (Prospero et al., 1995) definida, de forma similar a la $f(^7\text{Be}_n)$, como $f(\text{NO}_{3n}^-) = \text{NO}_{3n}^- / (\text{SO}_{4n}^{2-} + \text{NO}_{3n}^-)$ para discriminar en cada momento el posible origen de estos componentes. Valores altos de $f(\text{NO}_{3n}^-)$ está asociados con valores altos de $f(^7\text{Be}_n)$ con un $r^2 = 0.54$, y aquellas muestras con los valores más altos de $f(\text{NO}_{3n}^-)$ y de $f(^7\text{Be}_n)$, están asociados con valores de ozono superficial superiores a 50 ppbv, mientras que los valores más bajos de $f(\text{NO}_{3n}^-)$ y de $f(^7\text{Be}_n)$ están asociados a valores de ozono menores a 35 ppbv.

De estos resultados se puede concluir que hay que descartar el transporte directo de ozono desde zonas contaminadas, y que la alta troposfera y la estratosfera parecen ser las fuentes más importantes de los valores altos de ozono troposférico sobre Tenerife.

6.4. Análisis del ozono bajo diferentes situaciones meteorológicas:

Análisis de episodios.

Con el fin de conocer los detalles de los procesos atmosféricos más importantes para cada situación meteorológica, se incluye el análisis de algunos episodios. Este análisis sirve también para mostrar las herramientas que son utilizadas normalmente en la interpretación de los resultados de ozono superficial y de ozono troposférico.

6.4.1. Episodio del Atlántico Norte meridional.

Este tipo de situaciones, como hemos visto en el capítulo 2, es muy poco habitual, pero como implica un transporte de masas de aire originadas en una vasta región al sur de Canarias, se ha decidido documentar al menos uno de estos episodios.

Episodio del 9-10 de Junio de 1993.

La Fig.6.12. muestra los mapas sinópticos (análisis) de 700 y 500 hPa, con los que podemos ver que Canarias durante estos días se encuentra al margen de la circulación establecida en latitudes medias, pero está en cambio influenciada por altas presiones al W-SW de Canarias, lo que provoca un flujo de aire procedente de latitudes tropicales.

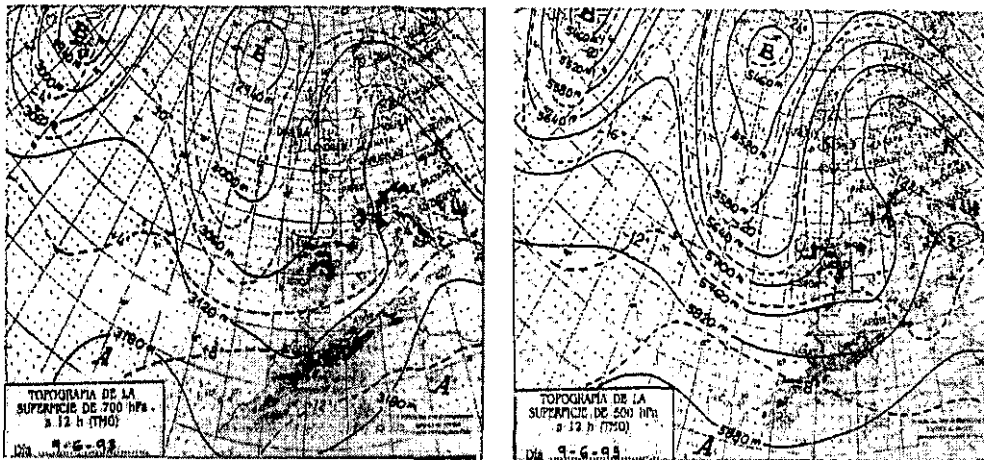


Fig.6.12. Topografías de 700 hPa y 500 hPa, correspondientes al día 9-6-93.

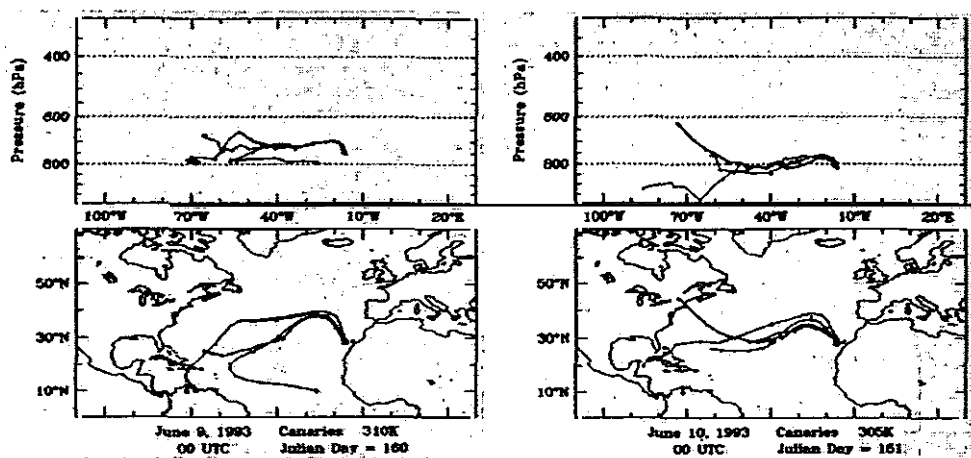


Fig.6.13. Trayectorias isentrópicas a las 00 TMG, de los días 9 y 10 de Junio de 1993.

El flujo procedente del SW se observa mucho mejor con las retrotrayectorias isentrópicas en 310 K (día 9) y 305 K (día 10). El día 9 de Junio parece que las masas de aire se originan más al sur, en la región del Caribe y en el Atlántico tropical alrededor de 10°N. El día 10, las masas de aire proceden de latitudes más septentrionales, próximas a Florida. El hecho de que aparezcan varias trayectorias para cada día es debido a que además de dibujar la trayectoria especificada, también se dibujan las trayectorias isentrópicas a los niveles de ± 5 K respecto al especificado.

En la Fig. 6.14. se muestra el ozonosondeo realizado el día 9 de Junio a las 11 horas TMG, que nos muestra una porción de atmósfera libre más húmeda y cálida de lo normal hasta unos 3 km de altura, limitada en su parte inferior (1 km) y en su parte superior (3 km) por dos inversiones térmicas. Los valores de ozono en esta porción de la atmósfera son extremadamente bajos para esta época del año (< 30 ppbv) como corresponde a una masa de aire húmeda procedente de bajas latitudes.

A partir de los 3 km de altura, nos encontramos con una atmósfera mucho más seca y rica en ozono, que muestra las características típicas de la troposfera libre en esta época del año en estas latitudes.

En los días anteriores al día 9 de Junio, se registró una situación de intrusión estratosférica que duró varios días y que dejó una troposfera media y alta con altos valores de ozono (Fig.6.14.), como así lo indica la concentración de ^7Be registrada el día 9, con 8.3 mBq m^{-3} , siendo de 8.7 mBq m^{-3} , para el día anterior. En relación al PAN, los valores para los días 9 y 10 de Junio son de 5 y 9.3 pptv, respectivamente, que confirman que se trata de una masa de aire cálida y procedente de regiones limpias.

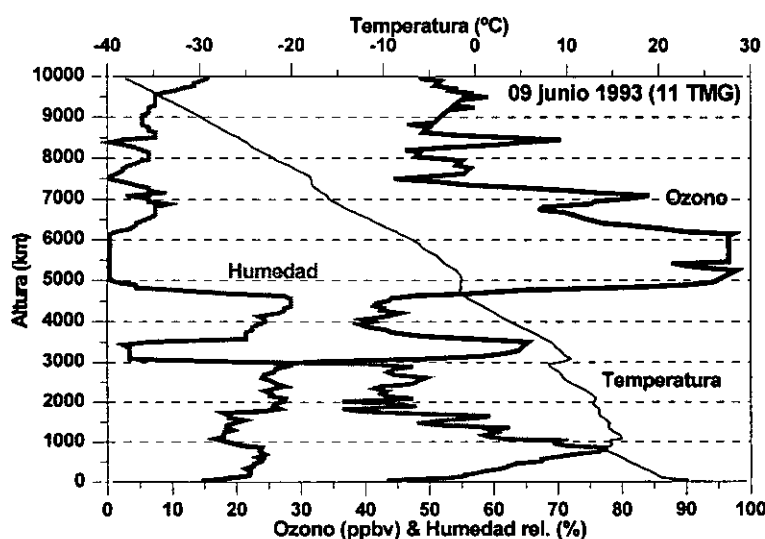


Fig.6.14. Ozonosondeo realizado el día 9 de Junio de 1993 a las 10:30 TMG.

Por lo general, las masas de aire procedentes del sur sólo afectan a la baja troposfera, existiendo en niveles más altos una circulación zonal del oeste, o incluso de NW, suelen estar asociadas a valores altos de humedad y a bajas o muy bajas concentraciones de ozono.

6.4.2. Episodios de Sahara.

Los episodios del Sahara son de gran importancia tanto meteorológicamente como desde el punto de vista del ozono troposférico, ya que durante estas situaciones se produce una destrucción neta de este gas.

Episodio del 30 de junio de 1993.

Las situaciones de Sahara con presencia de polvo en suspensión se suelen producir cuando sobre el norte de África se sitúa una baja térmica y en 700 e incluso en 500 hPa tenemos una "alta" que "advecta" aire de África (sobre todo del Sahara) sobre Canarias, tal y como muestra la Fig.6.15. para el día 30 de Junio.

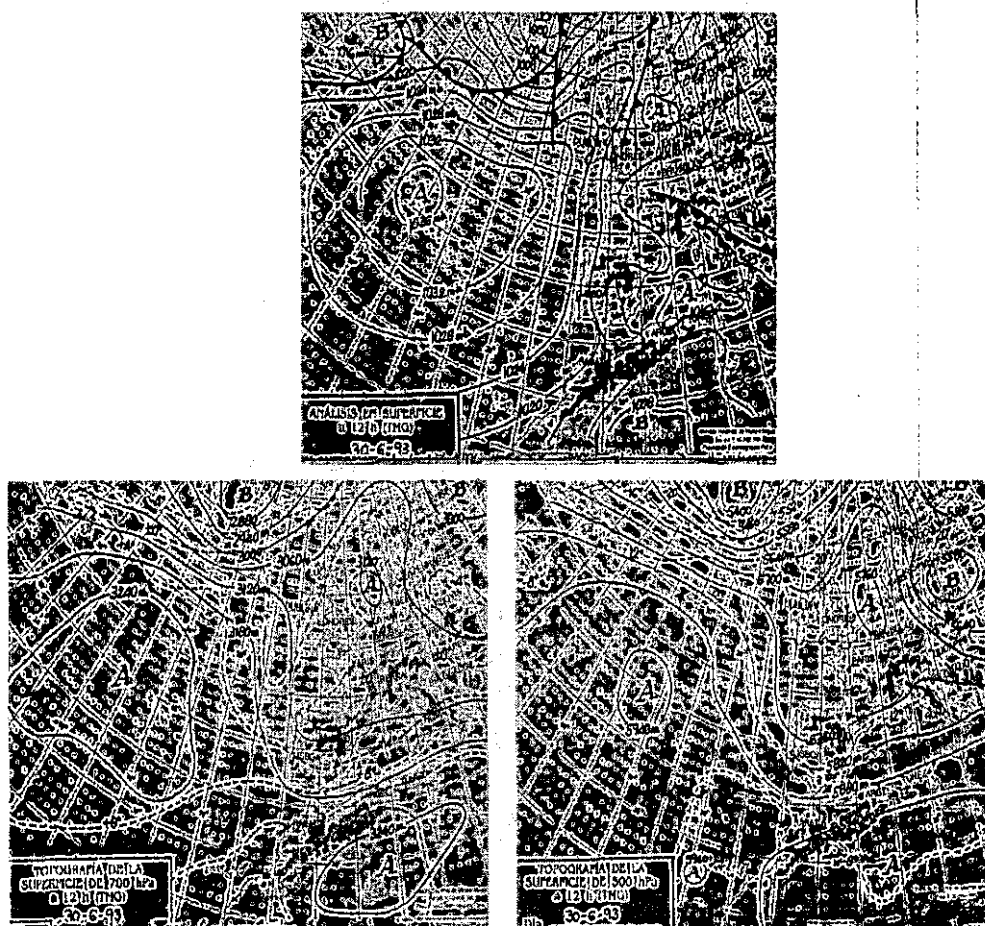


Fig.6.15. Análisis de superficie, 700 hPa y 500 hPa, correspondientes al 30-6-93.

La trayectoria isentrópica de 310 K correspondiente al día previo a la intrusión de aire Sahariano (día 29) nos permite saber que tuvo lugar una fuerte subsidencia de aire (procedente de niveles superiores a los 5 km) registrándose ese día valores altos de ozono superficial en Izaña. Sin embargo y tan sólo en un día la situación cambia radicalmente, empezando a recibirse masas de aire del sector sahariano. La trayectoria del día 30 de Junio (315 K), mostrada en la Fig.6.16. (derecha), nos muestra la llegada a Izaña de aire sahariano procedente de niveles bajos (por debajo de 2 km).

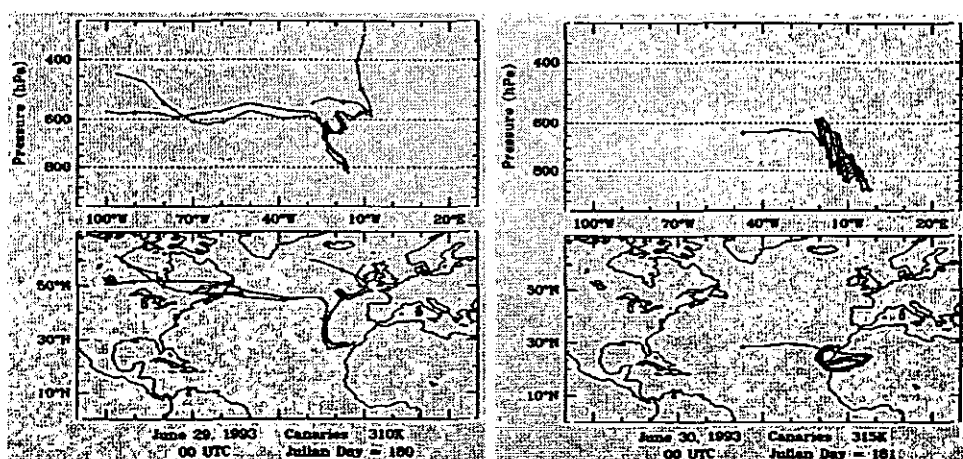


Fig.6.16. Trayectorias isentrópicas a las 00 TMG de los días 29 y 30 de Junio de 1993.

El efecto de la intrusión del día 29 sobre el ozono troposférico es inmediato: se establece una inversión de temperatura muy potente, de aproximadamente 1 km de espesor (Fig.6.17.), por encima de la cual los valores van decreciendo hasta situarse en torno a las 40 ppbv, valores que se mantienen hasta unos 6 km de altura. Se observa a partir de la base de la inversión una masa de aire extremadamente seca (sobre todo a lo largo de la inversión), con humedad relativa menor a un 10%, que va aumentando poco a poco con la altura hasta alcanzar un máximo en un nivel cercano a los 6 km debido a la presencia de altocúmulos y alto-estratos, característicos de estas situaciones.

La visibilidad en Izaña, el día 30 de Junio, está reducida por la existencia de polvo en suspensión. El valor de PAN medido en Izaña es de 2.3 pptv (extremadamente bajo) y el de ^7Be es de 6.9 mBq m^{-3} (valor medio), debido a la intrusión estratosférica que se produjo con anterioridad a esta situación de Sahara. La media y alta troposfera, no afectada por el aire sahariano, permanece con altas concentraciones de ozono (mayores de 70 ppbv) por encima de 6.5 km.

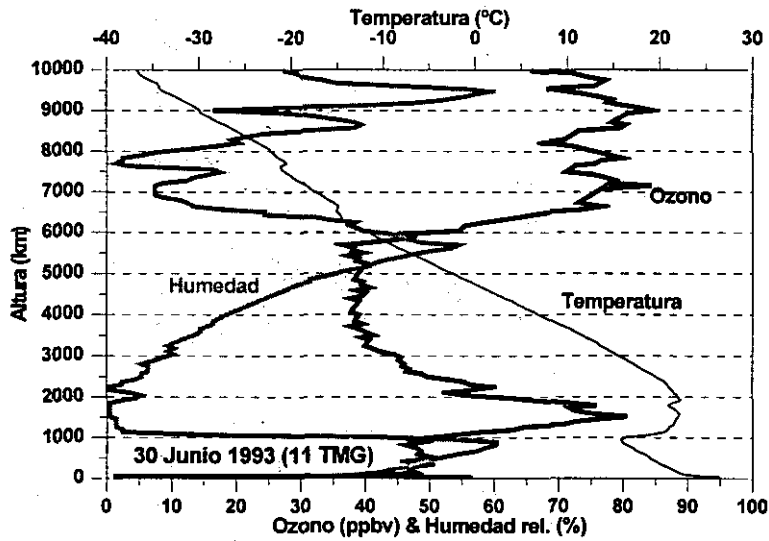
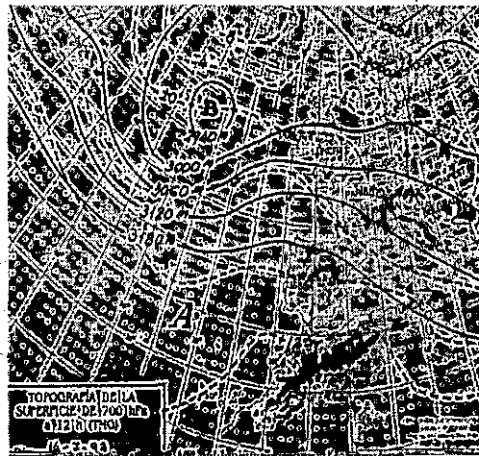
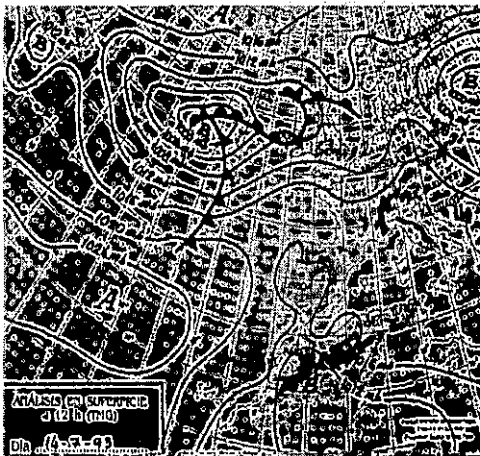


Fig.6.17. Ozonosondeo correspondiente al 30-6-93.

Episodio del 14 de Julio de 1993.

La situación del 14 de Julio es similar a la anterior pero no se ve tan clara en los análisis de 700 y 500 hPa (Fig.6.18.). Efectivamente, en superficie se observa una baja sobre el norte de África (Fig.6.18.) que parece afectar de una forma clara a las islas Canarias, pero no se observan las altas presiones en el nivel de 700 hPa.



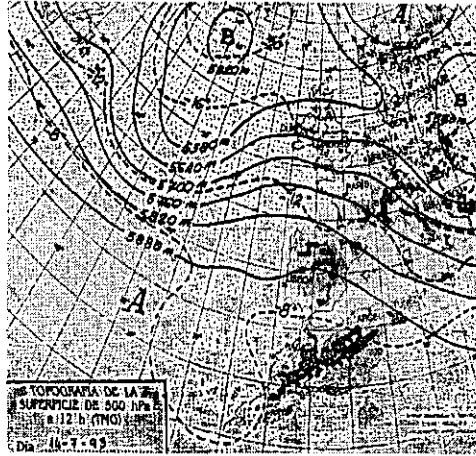


Fig.6.18. Análisis de superficie, 700 hPa y 500 hPa, correspondientes al 14-7-93.

Recurriendo a las trayectorias isentrópicas, las cuales nos indican para el día 13 de Julio (nivel de 315 K) una clara invasión de aire sahariano procedente originalmente del Mediterráneo oriental pero que desciende rápidamente al situarse sobre el Sahara. Para el día siguiente, 14 de Julio (nivel de 310K), parece existir una circulación tipo "local" que suele ser habitual después de las intrusiones saharianas.

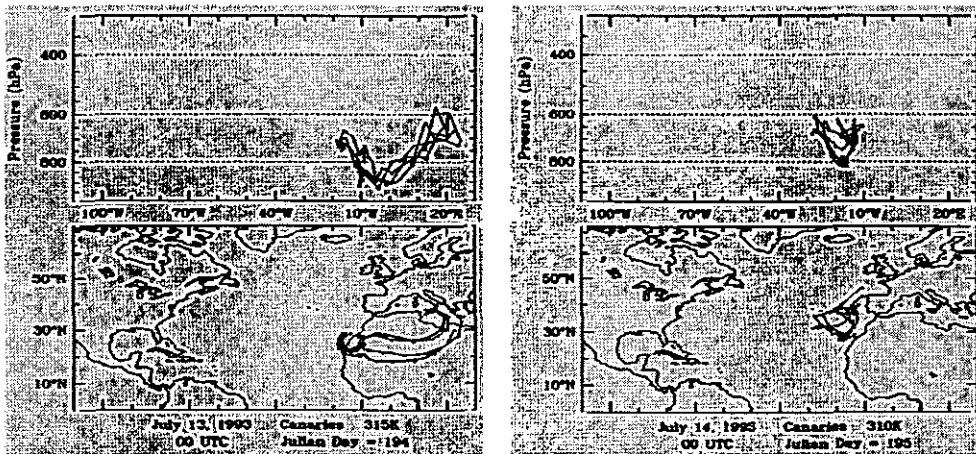


Fig.6.19. Trayectorias isentrópicas a las 00 TMG de los días 13 y 14 de Julio de 1993.

El perfil troposférico (Fig.6.20.) correspondiente al día 14 de Julio, nos muestra una distribución similar a la del 30 de Junio, pero con valores algo superiores de ozono, ya que en realidad la intrusión sahariana tuvo lugar el día anterior (día 29). De nuevo aparece una capa relativamente ancha, desde unos 600 m hasta 2000 m, en la que se registran varias inversiones pequeñas de

temperatura, que en su conjunto aparenta ser una capa isoterma, con valores extremadamente bajos de humedad relativa. Por encima de esta capa y de un modo muy similar al del ozonosondeo del 30 de Junio, el ozono se reduce significativamente hasta unos 6 km de altura, nivel a partir del cual comienzan a registrarse de nuevo valores altos de ozono. El registro de observaciones visuales en la estación de Izaña señala una gran cantidad de polvo en suspensión y visibilidad reducida.

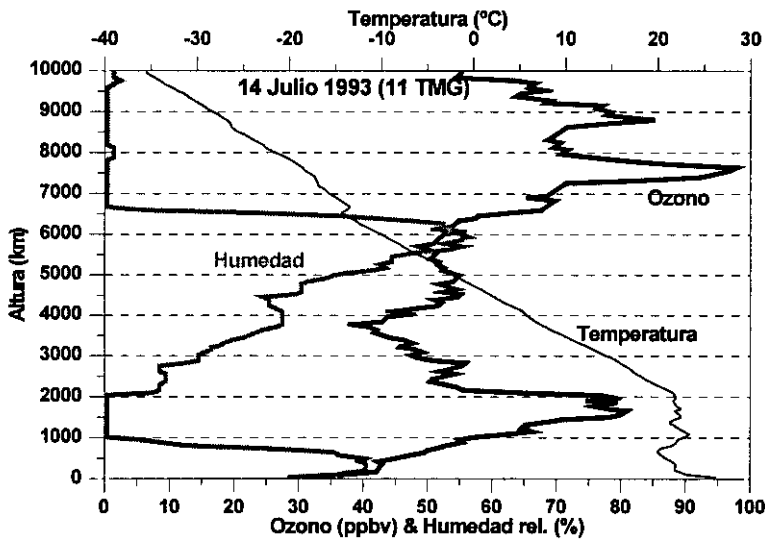


Fig.6.20. Ozonosondeo correspondiente al 14-7-93.

Episodio del 11-15 de Agosto de 1993.

La situación meteorológica correspondiente al periodo entre el 11 y el 15 de Agosto de 1993, se considera como "mixta": si bien los mapas de superficie muestran de nuevo una baja, los de 700 y 500 hPa del día 11 (Fig.6.21.) y de días sucesivos muestran altas presiones sobre el norte de África, advectando aire sahariano sobre Canarias. Las retrotrayectorias (Fig.6.22.) nos indican que el origen de las masas de aire se localiza sobre la Península Ibérica o sobre el Mediterráneo occidental y que, excepto para el día 15, las masas de aire proceden de alturas superiores a los 4 km.

Las masas de aire descienden sobre el Sahara y vuelven a elevarse hasta llegar a Izaña a niveles próximos a los 2 km. Este tipo de trayectorias son de difícil clasificación, pero se suelen incluir en el grupo de las saharianas por suponer que ésta última región geográfica es la que "confiere" a la masa de aire sus características fisico-químicas más importantes antes de llegar a Izaña.

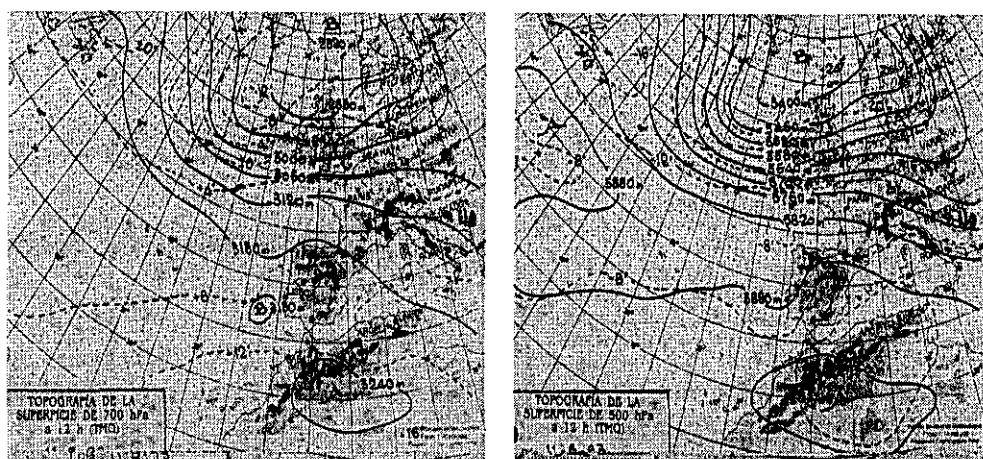


Fig.6.21. Análisis de superficie, 700 hPa y 500 hPa, correspondientes al 11-8-93.

Sin embargo, realizando un análisis detallado nos damos cuenta que posee una mezcla de las características propias de masas de aire procedentes de niveles altos y también de aquellas que proceden de niveles bajos.

En primer lugar, los valores medios de ozono superficial medidos en Izaña en los días 11, 12, 13, 14 y 15 son de 37, 31, 39, 30 y 31 ppbv, respectivamente, que son valores muy bajos, propios de masas de aire saharianas. Por otro lado, los valores de ^{210}Pb son relativamente altos, 1, 1.7, 1.7, 1.6, 0.7 mBq m^{-3} , respectivamente, lo que confirma que se están registrando masas de aire procedentes de la capa de mezcla continental (Sahara), los valores de PAN se encuentran durante todo este periodo por debajo del límite de detección instrumental, y las observaciones visuales confirman altos contenido de polvo en suspensión. Sin embargo, los valores de ^7Be , son realmente altos, 8.6, 9.5, 11, 9.3 y 12 mBq m^{-3} , respectivamente, propios de masas de aire procedentes de niveles altos, lo que parece ser confirmado por las trayectorias.

Esta aparente contradicción se explica si tenemos en cuenta que los radiotrazadores se unen rápidamente a las partículas que encuentran a su paso. La masa de aire originaria de niveles altos, descendió sobre el Sahara, donde el ozono es rápidamente destruido por deposición seca, pero no el ^7Be (porque no existe precipitación) que se une a las partículas de polvo, cosa que también hace el ^{210}Pb .

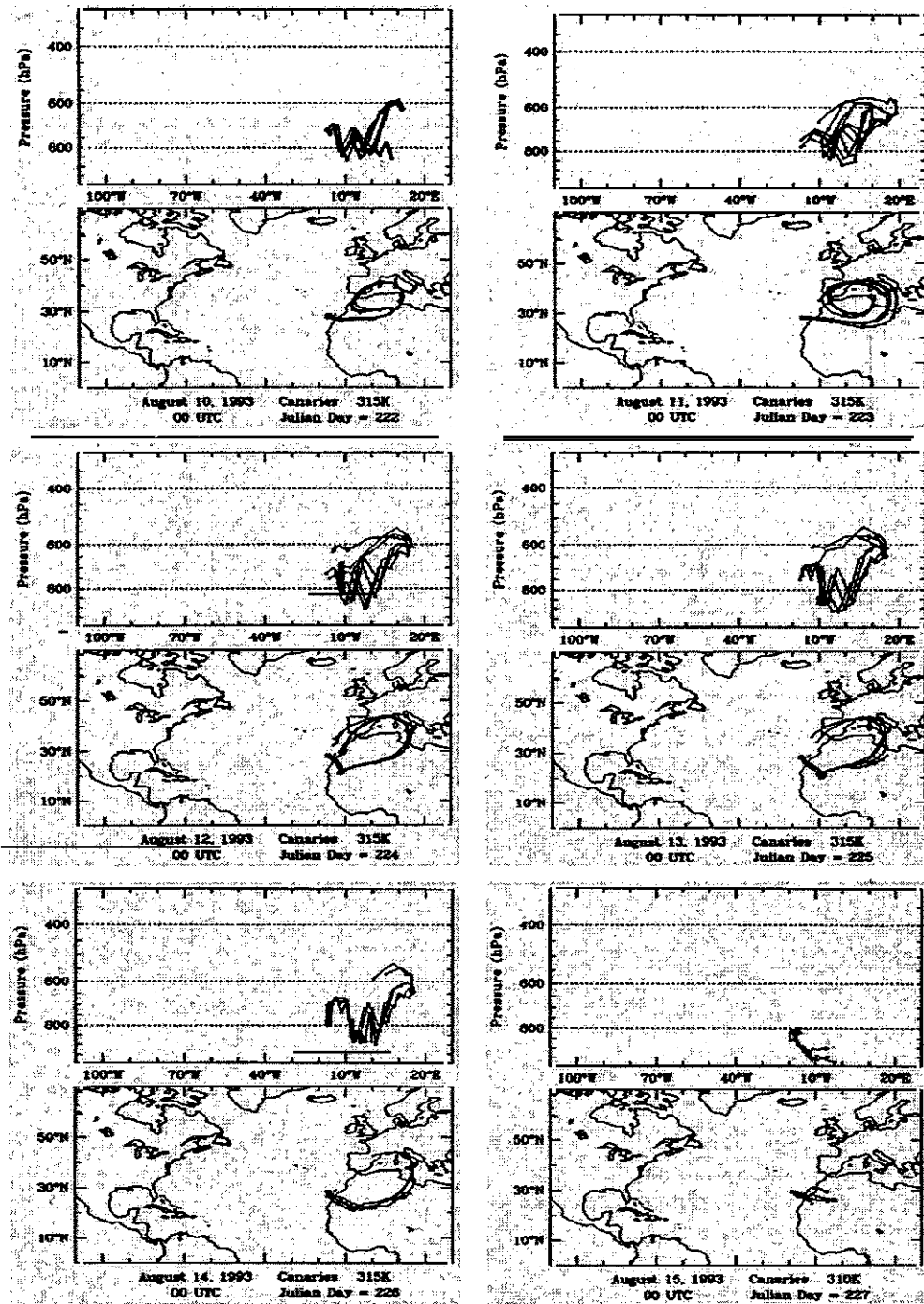


Fig.6.22. Trayectorias isentrópicas a las 00 TMG de los días 10,11,12,13,14,15 de Agosto de 1993.

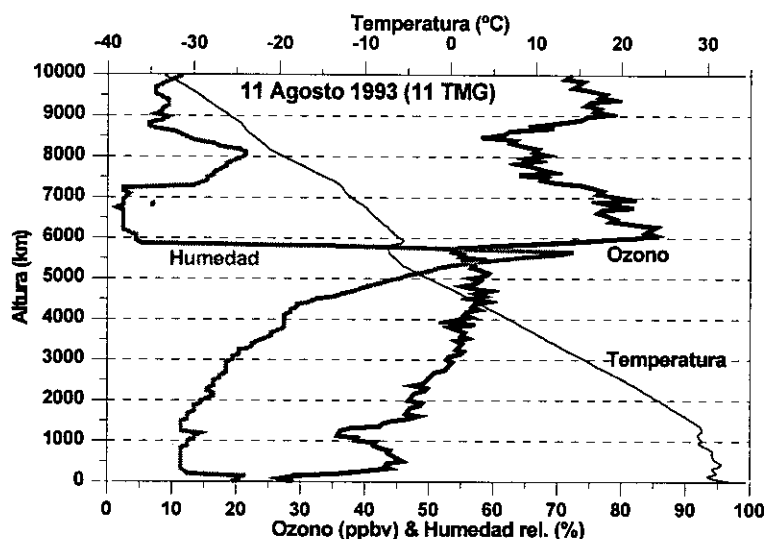


Fig.6.23. Ozonosondeo correspondiente al 11-8-93.

En cuanto al ozonosondeo del día 11 de Agosto (Fig.6.23.), muestra un perfil similar al de los días 30 de Junio y 14 de Julio. En esta ocasión parece que la intrusión tiene lugar en niveles más bajos, ya que existe una capa desde superficie hasta unos 1500 m con numerosas pequeñas inversiones de temperatura, y con valores de humedad muy bajos. La humedad va aumentando lentamente hasta cerca de los 6 km, donde de nuevo se registra un máximo debido a la existencia de altocúmulos y alto-estratos. Es también a partir de esta altura donde el ozono aumenta significativamente alcanzando valores superiores a las 80 ppbv.

Como resultado del análisis de estas situaciones saharianas y de otras muchas que no se muestran aquí, merecen ser destacados los aspectos siguientes:

1. La intrusión sahariana, por lo general, y sobre todo en verano, se establece por encima de la capa del alisio, que sigue siendo húmeda y fresca y donde existe destrucción de ozono debido a los altos índices de humedad.
2. La invasión de aire sahariano suele afectar a la región troposférica comprendida entre la parte superior de la capa del alisio y un nivel situado entre 3 y 4 km.
3. En dicha capa se produce una destrucción neta de ozono, a pesar de los valores bajos de humedad, debido entre otras causas, a una mayor eficacia de los procesos de deposición seca, al aumentar el número de partículas en suspensión.
4. Hay que ser extremadamente cuidadoso en la interpretación de los resultados con aquellas masas de aire que muestren un origen mixto o que

puedan estar afectadas por procesos atmosféricos muy diferentes, como sucede, por ejemplo, con el episodio del 11-15 de Agosto de 1993.

6.4.3. Episodios de Europa.

Aunque ya sabemos que la frecuencia de trayectorias procedentes de Europa es pequeña, sin embargo resulta de interés saber de qué modo pueden influir sobre la región subtropical el transporte de masas de aire procedentes de un continente altamente contaminado.

Por otro lado, los grupos alemanes que trabajan en Izaña integrados en los proyectos europeos TOR y EUROTRAC (R. Schmitt-MeteoConsult GMBH y A. Volz-Thomas-KFA), mantienen la tesis de que el transporte procedente de Europa es el principal responsable de que en numerosas ocasiones se registren valores altos de ozono superficial en Izaña en verano, y con ello atribuyen al continente europeo una gran capacidad contaminante sobre áreas remotas, como es la región subtropical de Canarias.

La elección de los episodios en este caso no fue difícil, ya que los dos primeros que se exponen aquí son exactamente los que utilizó *Schmitt et al. (1993)* como casos típicos para "demostrar" que los valores altos de ozono son debidos a contaminación por transporte de largo recorrido desde Europa. El análisis de estos casos figura también en *Cuevas et al. (1995c)*.

Episodio del 14-15 de Mayo de 1991.

Este episodio muestra un claro transporte de aire desde Europa, y si nos limitamos a la información facilitada por el PAN y por el ozono superficial medido en Izaña, podríamos llegar a la conclusión de que se trata efectivamente de un episodio de transporte de largo recorrido desde una región altamente contaminada.

Los análisis de superficie, 700 hPa y 500 hPa (Fig.6.24.), no proporcionan una descripción muy clara sobre el posible origen de las masas de aire que llegan a Izaña, pero parecen indicar un flujo (en superficie y en 700 hPa) procedente de Europa.

El posible flujo procedente de Europa se confirma con las trayectorias isentrópicas a 305 K para los días 15 y 16 de Mayo. Estas trayectorias además indican que las masas de aire proceden de regiones próximas al Canal de la Mancha, y de niveles muy altos (por encima de 5 km).

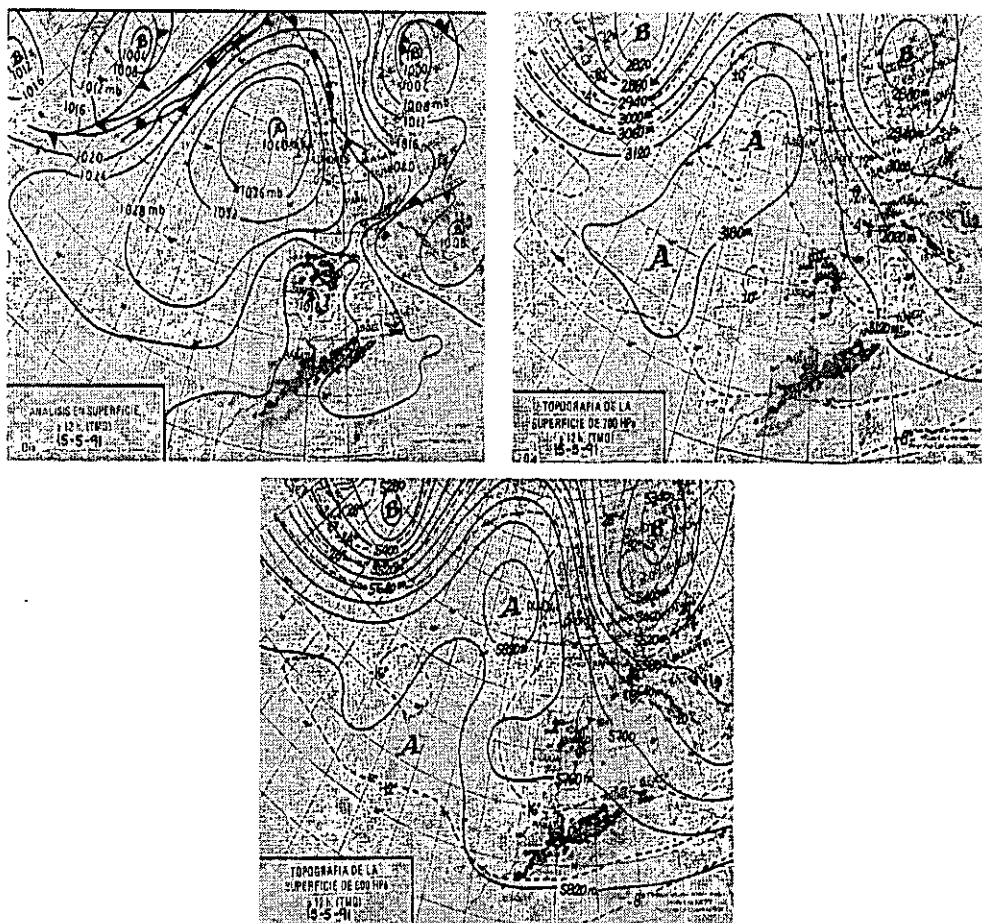


Fig.6.24. Análisis de superficie, 700 hPa y 500 hPa, correspondientes al 15-5-91.

Los valores de PAN registrados en Izaña en estos días fueron realmente muy altos, llegándose a un máximo de 260 pptv el día 14. Los valores de ozono superficial eran de alrededor de 80 ppbv (valores también muy altos) y por este motivo, *Schmitt et al. (1993)* concluyeron que se trataba de un caso claro de transporte de largo recorrido. Sin embargo, los valores del trazador ^7Be eran también muy altos, con valores próximos a las 8 mBq m^{-3} , en aparente contradicción con la conclusión de que se trataba de una masa de aire altamente contaminada.

Era necesario realizar un estudio dinámico para poder explicar estos resultados contradictorios. Diferentes análisis realizados en el STAP-INM permitieron saber que precisamente en la región del Canal de la Mancha (sudeste de Inglaterra, noroeste de Francia y Países bajos), tuvieron lugar intensos procesos convectivos los días 12-13 de Mayo. Esta región está muy industrializada y altamente contaminada, y por tanto es bastante posible que cantidades importantes de PAN (componente no soluble) fueran transportadas

a la troposfera media. No así de ozono y de otros precursores, que son rápidamente eliminados con la precipitación (se confirmó la existencia de precipitaciones para estos días en esta región). Esto explicaría las concentraciones altas de PAN que fueron registradas en Izaña.

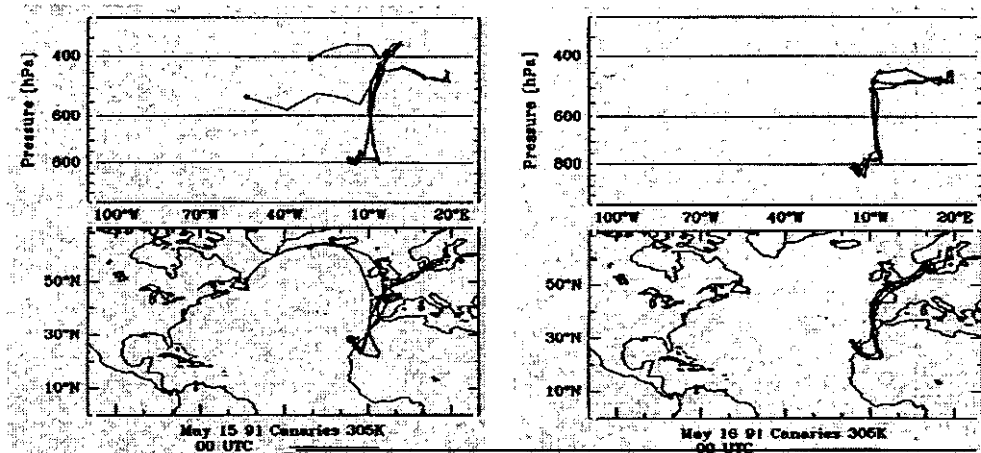


Fig.6.25. Trayectorias isentrópicas a las 00 TMG de los días 15 y 16 de Mayo de 1991.

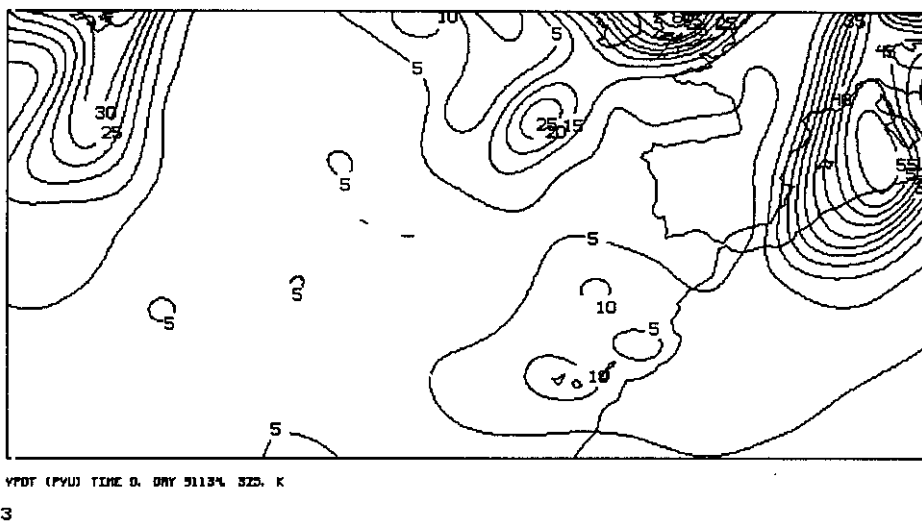


Fig.6.26. Vorticidad potencial (décimas de UVP) en 320 K para el día 14-5-91.

Sin embargo, los valores altos de ozono superficial se debían a otra causa muy diferente. En la Fig.6.26. se muestra la vorticidad potencial en 320

K para el día 24 de Mayo, con un máximo sobre el Mediterráneo occidental con valores superiores a 5 UVP (unidades de vorticidad potencial), cuando la tropopausa dinámica se considera que tiene un valor de 1.5 UVP. Este máximo indica que existe un hundimiento de la tropopausa en ese lugar y un intercambio estratosfera-troposfera al oeste de este núcleo de altos valores de vorticidad potencial, prácticamente encima de la península Ibérica. Las trayectorias procedentes del norte de Europa, que pasan sobre la península Ibérica "arrastrarían" parte del aire estratosférico, como así lo confirman otros análisis dinámicos realizados en el STAP.

En definitiva, lo que parecía ser un claro ejemplo de transporte de largo recorrido procedente de regiones muy contaminadas, sería en realidad un proceso mixto de transporte de aire de la capa de mezcla europea y de intrusión estratosférica sobre la península Ibérica.

Episodio del 14-15 de Junio de 1992.

Este episodio es similar al anterior y también fue utilizado por *Schmitt et al. (1993)* para documentar transporte de largo recorrido.

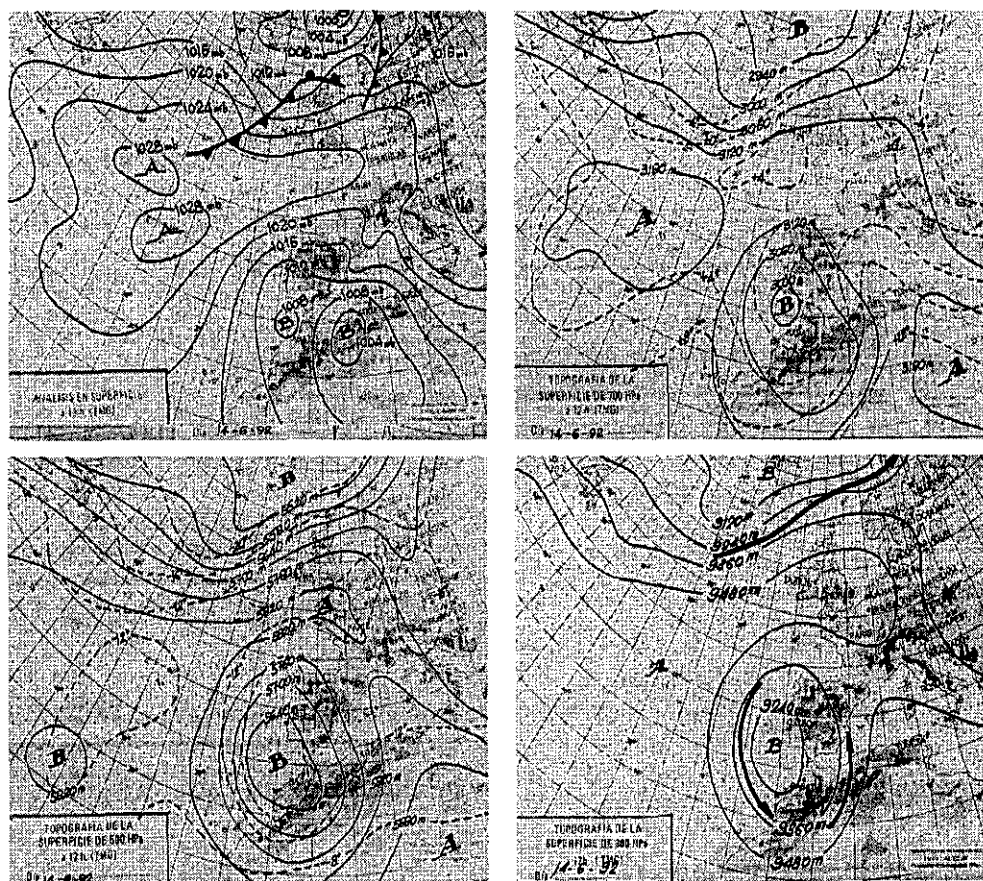


Fig.6.27. Análisis de superficie, 700 hPa, 500 hPa y 300 hPa, correspondientes al 14-6-92.

Las trayectorias isentrópicas a 310 K (de 24 horas) del STAP-INM muestran claramente para los días 14-15 de Junio un transporte de masas de aire hacia Canarias procedente del oeste de Europa. Las secciones verticales de las trayectorias, confirman que existe una intensa subsidencia sobre Canarias en diferentes niveles isentrópicos.

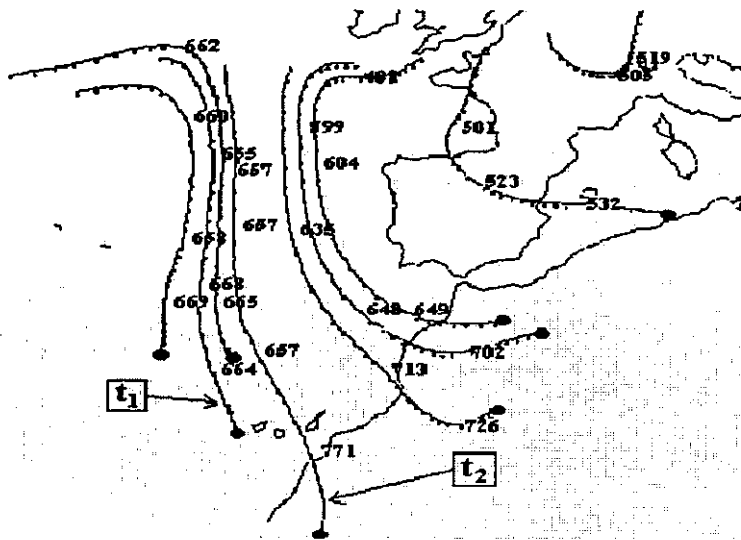


Fig.6.28. Trayectorias isentrópicas a 310 K del LAM-INM para los días 14-15 de Junio de 1992. Sobre cada trayectoria se dibujan diferentes niveles de presión (hPa) que atraviesan.

La Fig.6.29. muestra un núcleo de valores muy altos de vorticidad potencial en 335 K, justo en la posición de la baja en altura mostrada en la Fig.6.27. Esto indica de nuevo que existe un hundimiento de la tropopausa en esta región, y un intercambio estratosfera-troposfera en la parte trasera (al oeste) de la baja en altura, justo en la región de paso de las trayectorias isentrópicas hacia Canarias.

El día 15 de mayo se registran valores de 138 pptv de PAN y de 80 ppbv de ozono superficial, lo que hizo pensar a *Schmitt et al. (1993)* que se trataba de contaminación por transporte de largo recorrido procedente de Europa. Sin embargo los valores de ^{7}Be registrados en Izaña eran increíblemente altos: 8.5, 15.1 y 10.7 mBq m⁻³ para el 14, 15 y 16 de Mayo, respectivamente. Este hecho indicaba que otro proceso dinámico además del transporte de Europa estaba teniendo lugar.

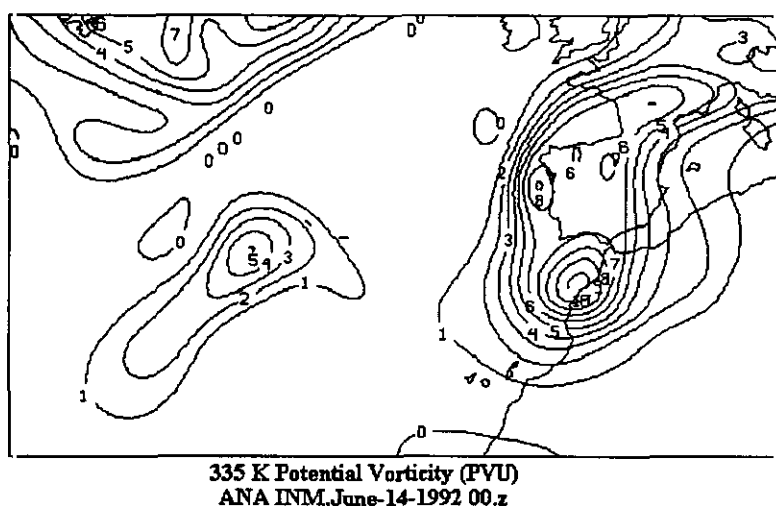


Fig.6.29. Vorticidad potencial (UVP) en 335 K para el día 14 de Junio de 1992.

Los valores altos de PAN de este episodio, se pueden explicar por la existencia de procesos convectivos sobre Europa en los días anteriores, que pudieron transportar cantidades importantes de este componente atmosférico a la troposfera media, donde debido a las bajas temperaturas, se mantiene durante largos intervalos de tiempo sin apenas ser destruido. Los valores altos de ozono y de ^7Be se explican fácilmente por los procesos de intercambio estratosfera-troposfera que tienen lugar en la parte trasera de la baja en altura.

Estos quizás son los casos más "claros" de contaminación por transporte de largo recorrido que Schmitt y su grupo han podido encontrar en su empeño de demostrar el transporte de contaminación desde Europa a Canarias, que como hemos visto, no es tan evidente como parecía en un principio.

Episodio del 30-08-93.

La Fig.6.30. nos muestra una vez más la escasa utilidad que los análisis de 700 hPa y 500 hPa tienen de cara a la estimación del recorrido de las masas de aire.

Sin embargo, las trayectorias isentrópicas para el 30 de Agosto (310 K) y 31 de Agosto (305 K) (Fig.6.31.), muestran un claro transporte de masas de aire procedente de latitudes altas que pasa sobre las islas Británicas y el noroeste de Francia.

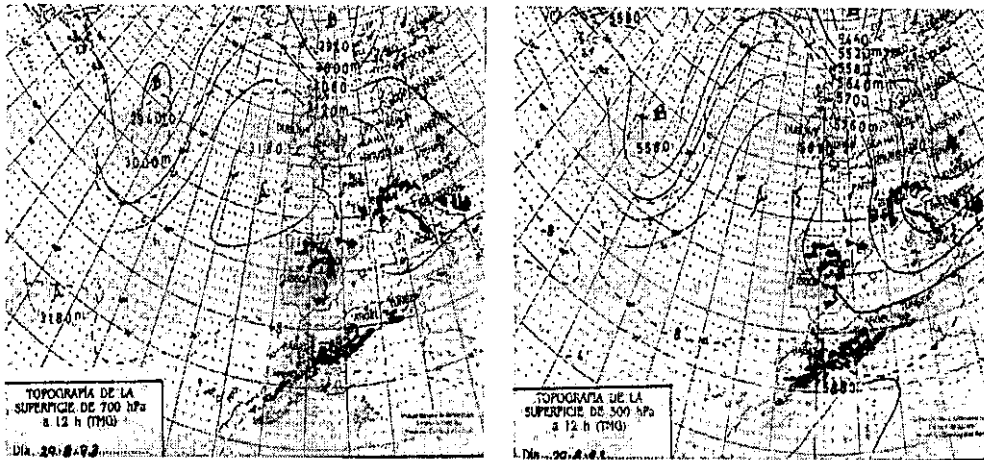


Fig.6.30. Análisis de 700 hPa y 500 hPa, correspondientes al 29-8-93.

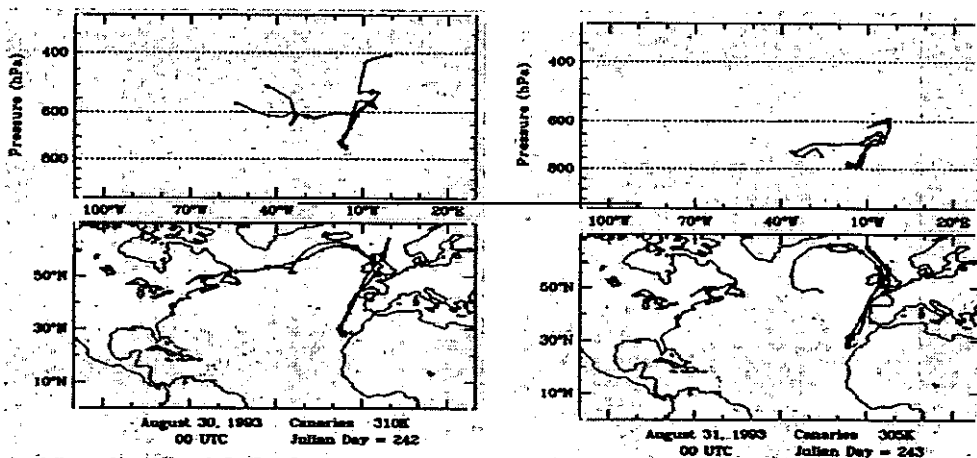


Fig.6.31. Trayectorias isentrópicas a las 00 TMO de los días 30 y 31 de Agosto de 1993.

Para el día 30 de Agosto, el valor de ^{210}Pb medido en Izaña es muy bajo (0.3 mBq m^{-3}), y en cambio el de ^7Be , muy alto (10.8 mBq m^{-3}), siendo el del día anterior aún mayor (11.9 mBq m^{-3}). Por otro lado, el valor medio de PAN para el día 30 de Agosto no es alto (15 pptv), y los de ozono superficial son de 53 y 50 ppbv para los días 30 y 31 de Agosto, respectivamente, valores estos últimos superiores a la media mensual, aunque no excesivamente altos.

Estos resultados nos hacen pensar que no existe un transporte de contaminación procedente de Europa occidental, sino que, por el contrario, puede que la masa de aire esté afectada por un proceso de intercambio estratosfera-troposfera que puede tener lugar al oeste de la baja en altura que se encuentra al norte de las Islas Británicas.

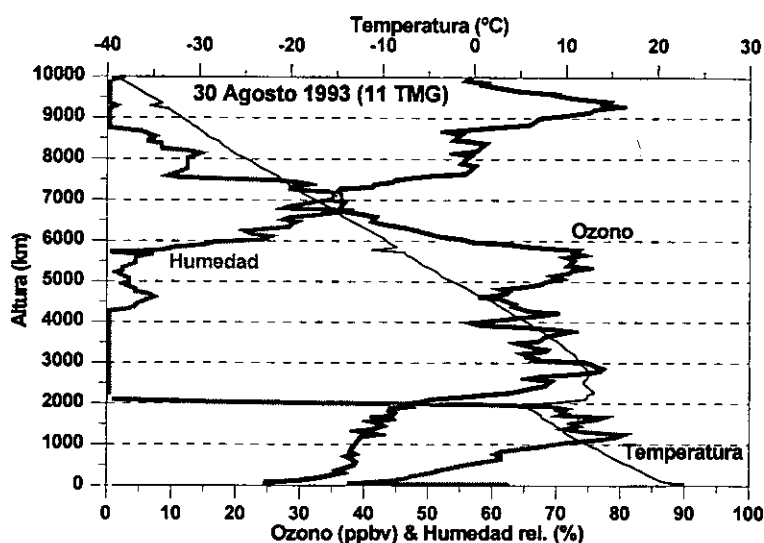


Fig.6.32. Ozonsondeo correspondiente al 30-08-93.

La Fig.6.32. muestra el perfil vertical de la troposfera sobre Tenerife para el día 30 de Agosto. Se puede observar cómo una potente inversión de temperatura está situada a gran altura, y que por encima de ella, la troposfera es extremadamente seca, mostrando valores muy altos de ozono (entre 65 y 70 ppbv). La buena correlación negativa con la humedad, y el hecho de que exista una estructura en capas (de valores altos de ozono y baja humedad relativa) nos hace pensar que existe una fuerte subsidencia de aire sobre Canarias, que transporta aire procedente de la alta troposfera o de la estratosfera.

Ha resultado imposible encontrar un solo caso de transporte procedente de Europa que muestre de una forma pura las características propias de masas de aire contaminadas. Por el contrario, las situaciones meteorológicas en las que se observa transporte del sector europeo, y durante las que se registran valores altos de ozono superficial en Izaña, suelen presentar bajas en altura situadas en algún lugar (generalmente al oeste de Europa) al paso de las trayectorias que se dirigen a Izaña, por lo que parecen estar afectadas por posibles subsidencias de aire procedente de la troposfera alta, o de la estratosfera.

Otros componentes atmosféricos, considerados "típicos" de los episodios de contaminación, como los óxidos de nitrógeno o el monóxido de carbono no muestran valores especialmente altos bajo estas situaciones.

6.4.4. Episodios de intercambio estratosfera-troposfera.

Los episodios de intercambio estratosfera-troposfera que pueden afectar a Izaña, están casi siempre asociados con valores altos de ozono y ^7Be , y valores muy bajos de temperatura de rocío. El intercambio estratosfera-troposfera a través del desarrollo de bajas en altura (DANA- Depresión Aislada

en Niveles Altos) es un mecanismo eficaz para producir altos valores de ozono troposférico en la región subtropical.

Episodio del 29-30 de Junio de 1989.

Los campos de viento y de presión correspondientes a los niveles de 310 K y 320 K para el día 29 de Junio (Fig.6.33.), muestran el desarrollo de una DANA al suroeste de la península Ibérica, y un claro transporte de aire, con subsidencia, desde la parte trasera de la DANA hasta Canarias.

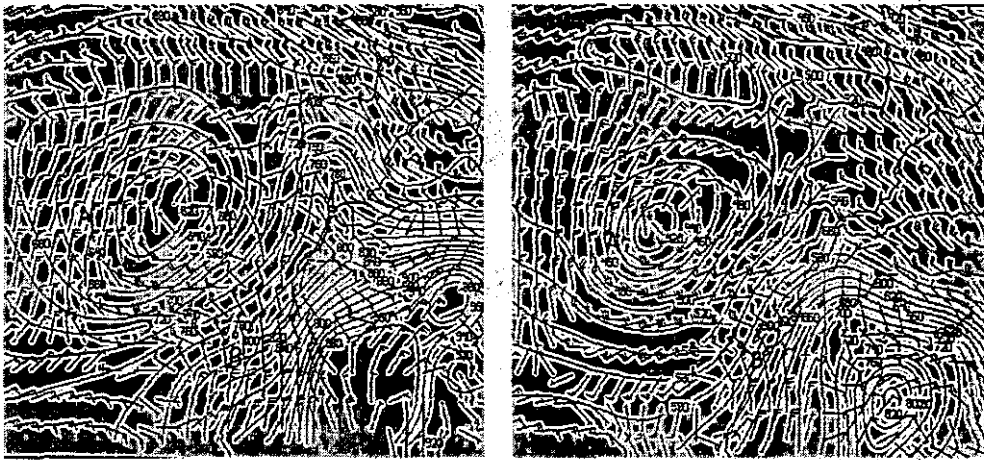


Fig.6.33. Campos de viento (flechas) y presión (números en hPa) en los niveles de 310 K (izda.) y 320 K (dcha.) para el 29 de Junio de 1989.

El día siguiente (día 30) se sigue observando una DANA (310 K) al sudoeste de la península Ibérica y un transporte de aire desde niveles más altos hacia Canarias (Fig.6.34.).

Las Fig.6.35. nos confirman que sobre la DANA existe un hundimiento de la tropopausa. El mapa de vorticidad potencial en el nivel isobárico de 250 hPa muestra valores altos sobre la DANA, y el perfil vertical de vorticidad potencial a lo largo de la línea indicada en el mapa de la esquina superior derecha, muestra claramente un hundimiento de la tropopausa que llega hasta el nivel de 350 hPa, en torno a 35°N y 22°W.

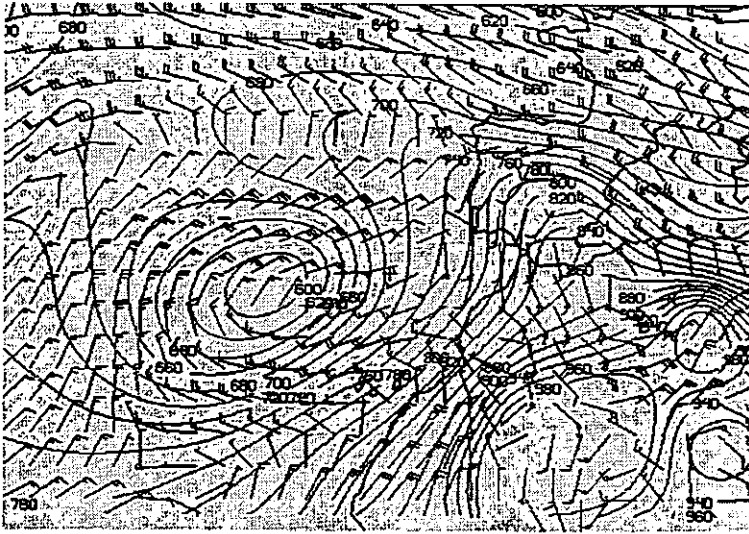


Fig.6.34. Campos de viento y presión en el nivel de 310 K para el 30 de Junio de 1989.

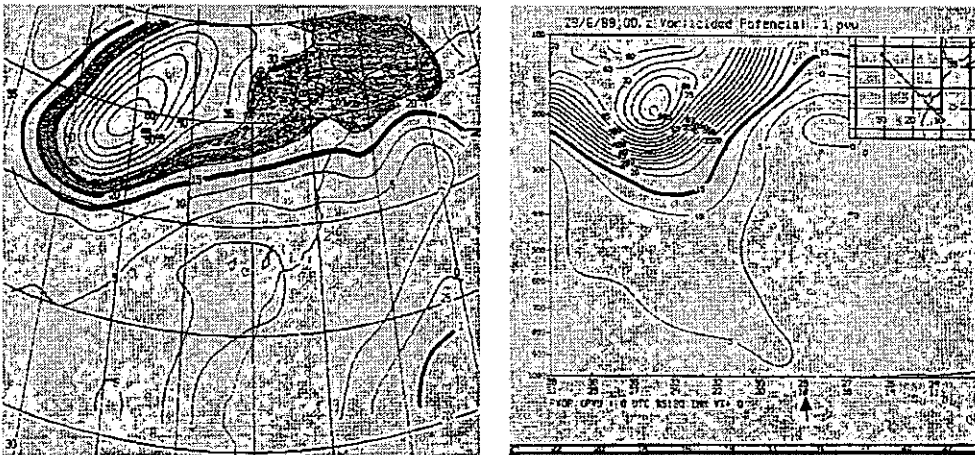


Fig.6.35. Vorticidad potencial en la superficie isobárica de 250 hPa (las isolíneas se corresponden con incrementos de 0.5 unidades de vorticidad potencial) y sección vertical de vorticidad potencial (en décimas de unidad de vorticidad potencial, donde el eje vertical indica la altura en niveles de presión (hPa), y el eje de abscisas las coordenadas geográficas latitud y longitud), para el día 29 de junio de 1989.

La Fig.6.36. es análoga a la Fig.6.35. pero para el día 30. Podemos observar cómo el hundimiento de la tropopausa se encuentra situado mucho más al sur y ocupa una extensión geográfica mucho mayor. También se observa como el hundimiento se intensifica llegando casi al nivel de 400 hPa (unos 6 km de altura).

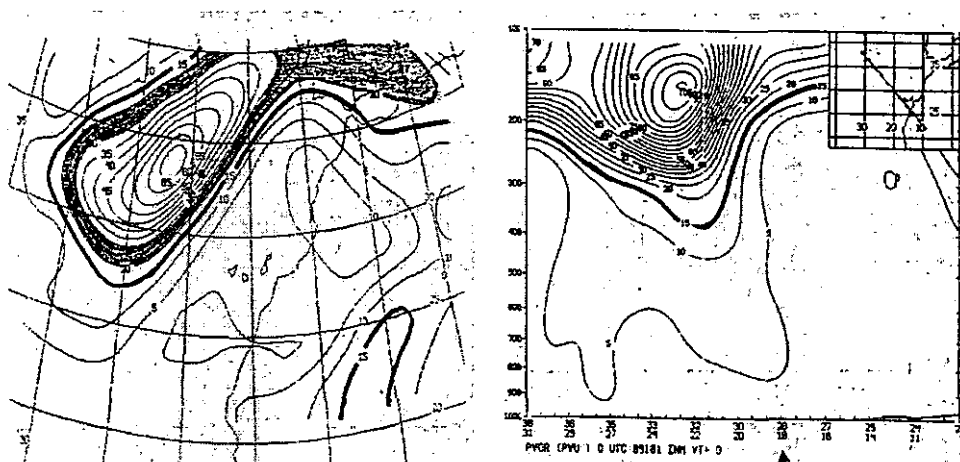


Fig.6.36. Vorticidad potencial en la superficie isobárica de 250 hPa (las isolíneas se corresponden con incrementos de 0.5 unidades de vorticidad potencial) y sección vertical de vorticidad potencial (en décimas de unidad de vorticidad potencial, donde el eje vertical indica la altura en niveles de presión (hPa), y el eje de abscisas las coordenadas geográficas latitud y longitud), para el día 30 de junio de 1989.

Durante esta situación de intercambio estratosfera-troposfera por desarrollo de DANA, se registraron en Izaña valores altos de ozono superficial (60 ppbv), valores muy altos de ^7Be (9 mBq m^{-3}) y valores muy bajos de ^{210}Pb , sulfatos y nitratos. Los días anteriores a esta intrusión estratosférica, los valores de ozono superficial en Izaña eran de 36 ppbv, y los de ^7Be de 4 mBq m^{-3} . Por el contrario, los valores de ^{210}Pb eran superiores (0.8 mBq m^{-3}).

Como se puede observar, este tipo de procesos atmosféricos producen cambios drásticos y muy rápidos (en menos de un día) en las características físico-químicas de las masas de aire.

Episodio del 15-18 de Agosto de 1993.

Los episodios de intercambio estratosfera-troposfera suelen durar 1 ó dos días, pero no son extraños los que duran 3, 4 ó 5 días, como sucede en este episodio.

La Fig.6.37. muestra los campos de presión y viento en el nivel isentrópico de 310 K para los días 16 y 17 de Agosto. En dichos campos se puede apreciar claramente el desarrollo de una DANA al noroeste de la península Ibérica (día 16) que se desplaza hacia el sur situándose al oeste de Portugal (día 17). En ambos casos existe un claro flujo de aire subsidente desde la parte trasera de la baja (al oeste de la baja) hacia Canarias.

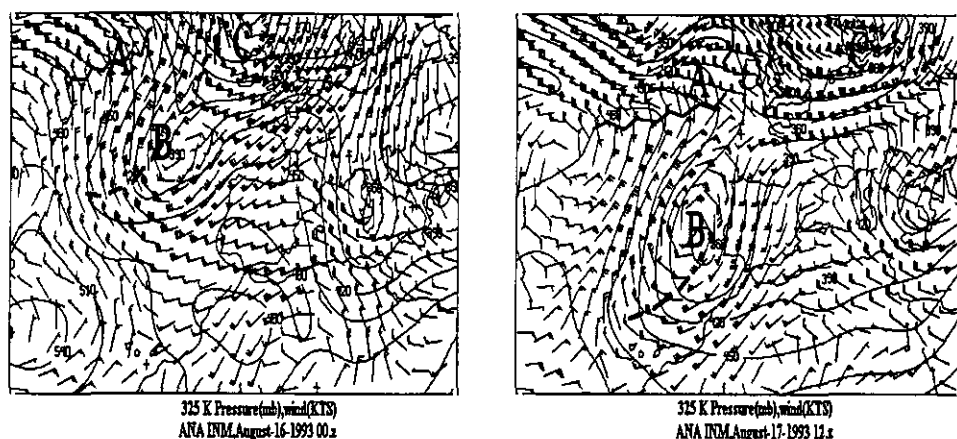


Fig.6.37. Campos de presión y viento en 310 K para los días 16 y 17 de Agosto-93.

Si analizamos en detalle los movimientos verticales de aire mediante los mapas de velocidades verticales (hPa h^{-1}) en el nivel isentrópico de 325 K, podemos ver claramente que en la parte trasera de la DANA existe subsidencia (valores positivos en región sombreada) y en la parte delantera, ascensiones (valores negativos).

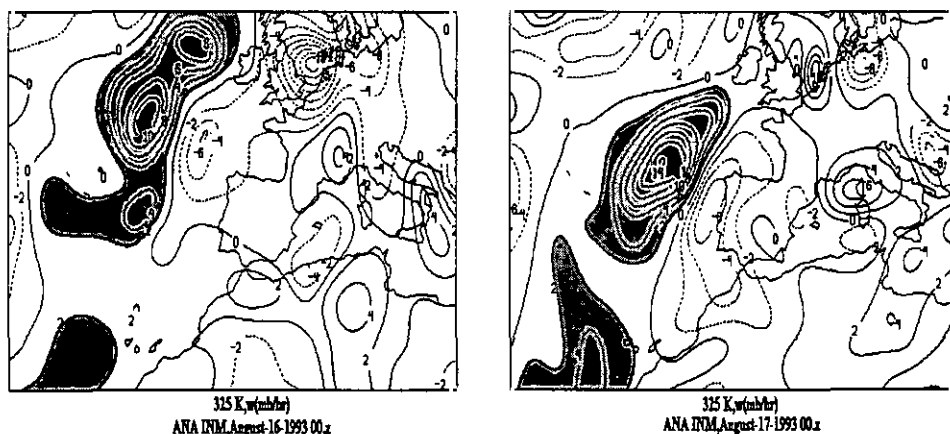


Fig.6.38. Velocidades verticales (hPa/h) para los días 16 y 17 de Agosto-93. Los valores negativos indican ascensión de aire y los positivos descendencias.

En esta ocasión, los análisis de 700 hPa y 500 hPa para el día 18 de Agosto muestran perfectamente el desarrollo de la DANA al suroeste de la Península Ibérica.

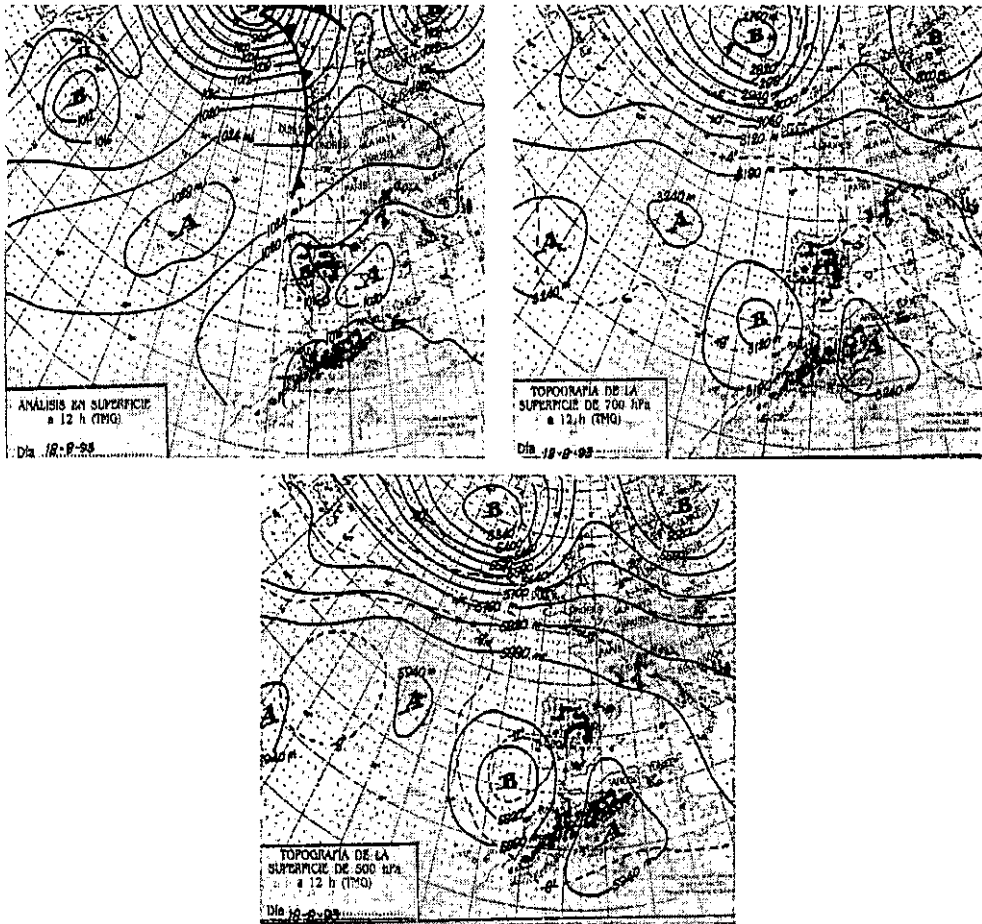


Fig.6.39. Análisis de superficie, 700 hPa y 500 hPa, correspondientes al 18-8-93.

La Fig.6.40. muestra las típicas trayectorias del sector Atlántico y procedentes de altos niveles de la atmósfera (en torno a los 5 km), para los días 16 (315 K) y 17 de Agosto (310 K).

La subsidencia en la parte trasera de la DANA, que ya ha sido mostrada en los mapas de velocidades verticales, es de tal intensidad, que puede ser perfectamente detectada con las imágenes de vapor de agua obtenidas con el METEOSAT (Fig.6.41.). Las zonas más oscuras corresponden a regiones muy secas y por lo tanto a regiones donde están teniendo lugar fuertes subsidencias de aire, como sucede en la parte trasera de la DANA. Por el contrario, la parte delantera muestra valores altos de vapor de agua, debidos a los intensos procesos convectivos que están teniendo lugar en esa zona.

Las trayectorias isentrópicas (310 K) de dos días, del STAP-INM, confirman el transporte hacia Canarias de masas de aire desde la zona con fuerte subsidencia.

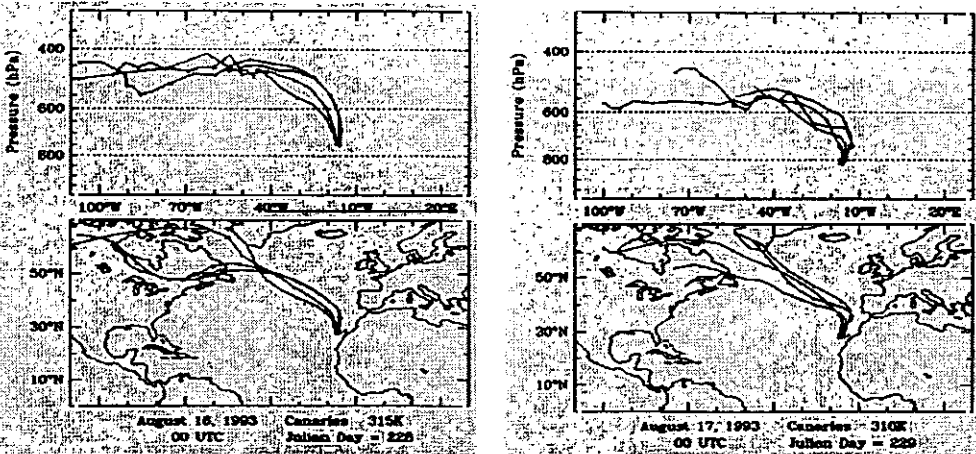


Fig.6.40. Trayectorias isentrópicas a las 00 TMG de los días 16 y 17 de Agosto de 1993.

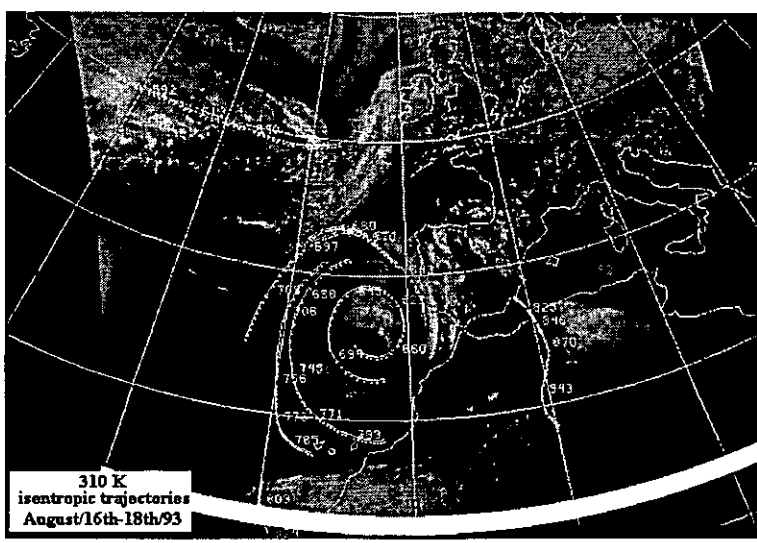


Fig.6.41. Imagen de vapor de agua (16 de Agosto-93) y trayectorias isentrópicas del LAM-INM entre los días 16 y 18 de Agosto-93.

El perfil vertical de vorticidad potencial (Fig.6.42.) a lo largo de la línea indicada en el mapa de la esquina superior derecha, nos muestra además, que existe un hundimiento de la tropopausa sobre la DANA, en torno a los 35°N y 12°W que llega hasta el nivel 300 hPa.

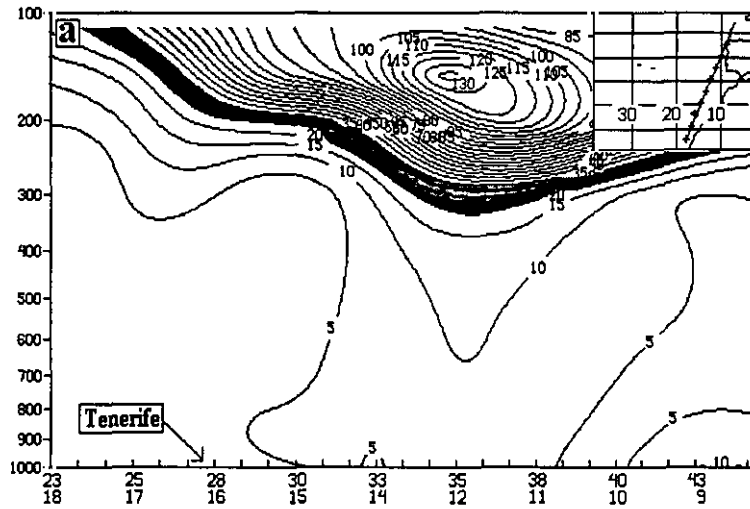


Fig.6.42. Sección vertical de vorticidad potencial a lo largo del perfil mostrado en el mapa de la esquina superior derecha para el día 18 de Agosto de 1993, a las 00 TMG. Análisis del LAM-INM (STAP).

Bajo estas situaciones, normalmente se produce una entrada de aire estratosférico en la troposfera, que con el flujo meridional subsidente es transportado hasta la región subtropical.

En este largo episodio de intrusión estratosférica, tuvimos la gran suerte de disponer de un gran número perfiles verticales ya que en estos días, y en el marco de un proyecto que trataba precisamente de determinar el transporte de ozono hacia Canarias, se llevó a cabo una campaña intensiva de ozonosondeos.

La Fig. 6.43. muestra los perfiles verticales troposféricos realizados en los días 15, 16, 17, 18 y 20 de Agosto.

Como se puede observar (Fig.6.43.) los valores de ozono a lo largo de toda la troposfera son muy altos por encima de la capa de mezcla, mostrando una estructura en capas con valores muy altos de ozono y valores muy bajos de temperatura de rocío (correlación negativa), hecho que indica que existe una clara subsidencia de masas de aire desde la troposfera alta o desde la estratosfera. En este caso, el análisis dinámico nos confirma que se trata de una intrusión estratosférica.

Los valores de ^7Be medidos en Izaña fueron extremadamente altos: 11.6, 11.7, 11.8, 10.8 y 10.4 mBq m^{-3} (téngase en cuenta que el valor medio mensual más alto se registra en Junio con 7.4 mBq m^{-3}) para los días 15, 16, 17, 18 y 19, respectivamente. Por el contrario los valores de ^{210}Pb fueron para los mismos días muy bajos: 0.7, 0.5, 0.4, 0.3, y 0.4 mBq m^{-3} .

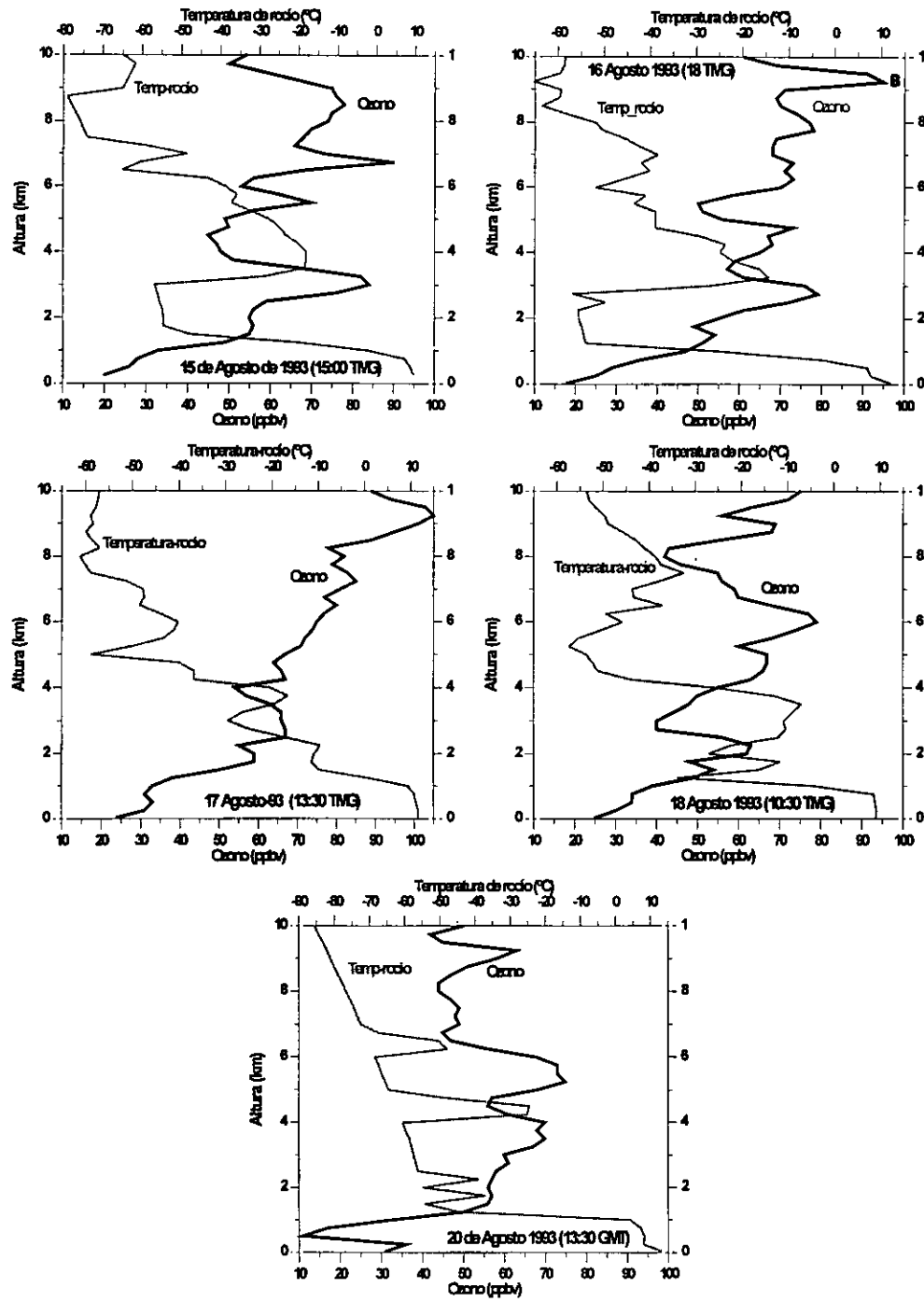


Fig.6.43. Perfiles verticales de ozono y de temperatura de rocío en Tenerife para los días 15, 16, 17, 18 y 20 de Agosto de 1993, respectivamente.

Resumen

Del análisis de los numerosos episodios, mostrados en este trabajo, surgen una serie de consideraciones generales, entre las cuales caben ser destacadas las siguientes:

- * A lo largo del recorrido de una masa de aire, pueden tener lugar múltiples procesos que modifiquen las características físico-químicas de la misma. Por lo tanto hay que ser extremadamente cuidadoso a la hora de interpretar y correlacionar las medidas realizadas con las trayectorias, y es necesario analizar en detalle la "historia" de éstas últimas.

- * La utilización de un sólo parámetro atmosférico para explicar el origen de una masa de aire es extremadamente aventurado, ya que nos suele conducir en muchas ocasiones a conclusiones erróneas. La utilización de numerosos parámetros puede mostrarnos resultados contradictorios, y por tanto nos exige dar explicaciones menos triviales y simples en muchas ocasiones. El análisis de trayectorias de masas de aire suele darnos numerosos ejemplos de esta índole, ya que los más dispares procesos atmosféricos se suceden en el espacio y en el tiempo, impidiendo que una masa de aire posea de una forma pura las características físico-químicas propias de una región atmosférica determinada.

- * La información proporcionada por los análisis de superficie, 700 hPa y 500 hPa, con el fin de poder estimar el posible recorrido de una masa de aire, es realmente pobre y puede conducirnos en muchas ocasiones a interpretaciones erróneas. Por esta razón, se considera absolutamente necesario el disponer de trayectorias isentrópicas si se quiere conocer con cierta precisión el origen de la masa de aire objeto de nuestras medidas, y se recomienda prescindir, en la medida de lo posible (si la situación no es meridianamente clara), de la utilización de mapas sinópticos para tal fin.

- * La información tridimensional del recorrido de una masa de aire es absolutamente necesaria para interpretar correctamente los resultados.

6.5. Modelos conceptuales de procesos dinámicos que afectan a la región subtropical.

En este apartado se analizan solamente los modelos conceptuales de aquellas situaciones meteorológicas que afectan de una manera importante a la distribución del ozono troposférico en la región subtropical.

6.5.1. Modelo de intrusión sahariana.

Como hemos visto en la estadística de trayectorias (capítulo 2), una de las situaciones meteorológicas más importantes en la región subtropical es la de las invasiones de aire sahariano. En la Fig.6.44. se muestra el modelo conceptual elaborado por *Karyampudi (1979)*. Este modelo se refiere exclusivamente a las intrusiones saharianas que tiene su origen en la región

del Sahel y que llegan a Izaña por el suroeste, coincidiendo con nuestras trayectorias de "Sahara curvado" que generalmente muestran polvo atmosférico en niveles altos y que tienen su máxima frecuencia en invierno y en verano. Sin embargo, las intrusiones saharianas que corresponden a las trayectorias de "Sahara directo" tienen su origen en el Sáhara Occidental a latitudes similares a la de Canarias y generalmente aparecen en alturas menores, por debajo del nivel de Izaña, y el modelo conceptual que las representa no se corresponde con el de Karyampudi.

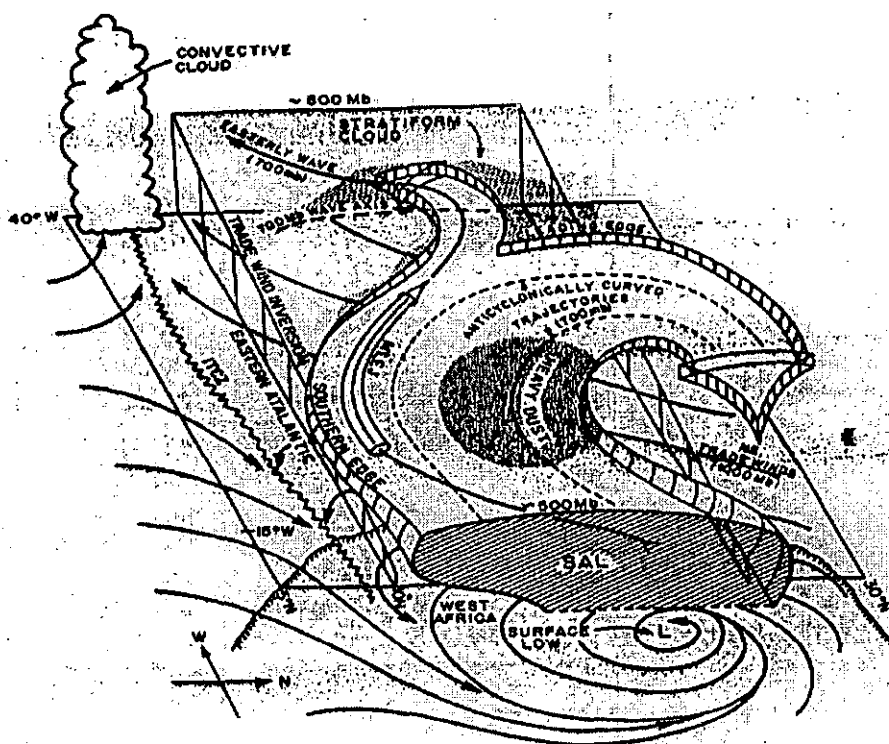


Fig.6.44. Modelo de "penacho de polvo" del Sahara, propuesto por Karyampudi (1980).

En cualquier caso, el bajo contenido de ozono asociado a las trayectorias saharianas, independientemente del tipo que sea, es debido a una serie de circunstancias que se producen simultáneamente y que son las siguientes:

1. Las masas de aire "arrancan" del suelo debido a procesos convectivos producidos por bajas térmicas mesoescálicas sobre el Sahara y el Sahel, y por tanto son más pobres en ozono si tenemos en cuenta la distribución vertical del mismo.

2. Las regiones geográficas donde se originan las masas de aire son desérticas y carentes de actividades industriales por lo que en modo alguno se producen procesos fotoquímicos de formación de ozono.

3. Las masas de aire se originan en latitudes similares o inferiores a la de Canarias, por lo que no se ven favorecidas, sobre todo en primavera y verano, por la distribución latitudinal de ozono troposférico.

4. La deposición seca del ozono se intensifica al aumentar la superficie eficaz de las partículas de polvo en el aire, ya que normalmente las masas de aire saharianas arrastran cantidades importantes de partículas.

5. La radiación ultravioleta difusa aumenta por efecto de las partículas en suspensión, provocando una destrucción neta de ozono ya que las concentraciones de precursores como los HNMCs y los óxidos de nitrógeno son muy pobres bajo estas situaciones.

Desde el punto de vista de la composición química del aire, la importancia del impacto producido por las situaciones saharianas aumenta considerablemente si tenemos en cuenta el efecto de "inercia" atmosférica, que hace que después de una situación sahariana las propiedades físicas y químicas de la atmósfera no varíen de forma inmediata, sino paulatinamente, a medida que la atmósfera va siendo "limpiada" por el flujo de aire procedente de otras regiones como, por ejemplo, el Atlántico. De este modo, tras una invasión sahariana, y una vez que se ha establecido una nueva circulación atmosférica, podemos seguir observando polvo en suspensión, valores altos de espesores ópticos de aerosoles y bajos contenidos de ozono. Naturalmente este efecto será tanto menos importante cuanto más intensa sea la circulación atmosférica que reemplace a la sahariana.

6.5.2. Modelo de intrusión estratosférica.

Desde el punto de vista de la distribución de ozono superficial y troposférico, el proceso dinámico que produce el efecto contrario al de las intrusiones de aire saharianas es el de las intrusiones estratosféricas. El modelo conceptual clásico es el indicado en la Fig.6.45. (OMM, 1985).

En Cuevas *et al.* (1995) se propone el modelo conceptual de la Fig.6.46., obtenido tras el análisis de un gran número de episodios de desarrollo de DANAs (Depresión Aislada en Niveles Altos), sobre todo en el Atlántico. La subsidencia de aire, moderada o fuerte, se produce en la parte trasera de la DANA y la convección en la parte delantera. Si tenemos en cuenta la circulación meridional hacia el sur, el resultado es que sobre Canarias encontramos aire procedente de latitudes más altas y también de niveles más altos, parcialmente mezclado con aire estratosférico, y por tanto, mucho más rico en ozono. Hay que tener en cuenta que en estos procesos no cabe esperar medir las características puras del aire estratosférico, ya que durante el descenso se produce una mezcla con el aire troposférico y un efecto de difusión que afecta de una forma notable a aquellos componentes atmosféricos que muestran una concentración mucho más alta en la estratosfera.

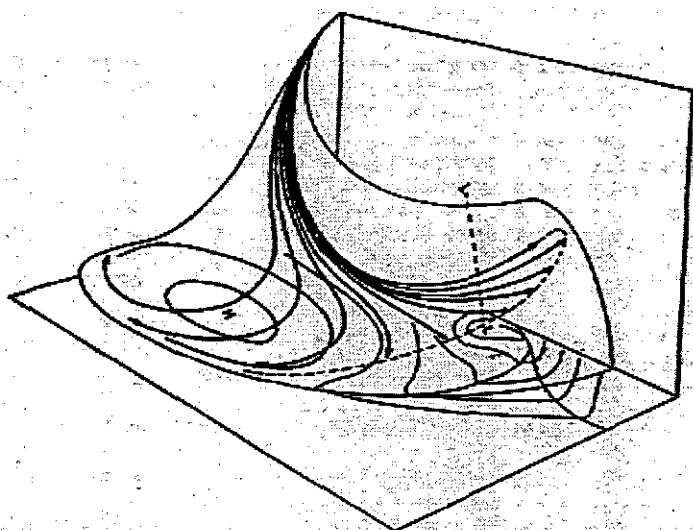


Fig.6.45. Modelo conceptual de trayectorias cuando se produce una intrusión estratosférica por desdoblamiento de la tropopausa, según OMM (1985).

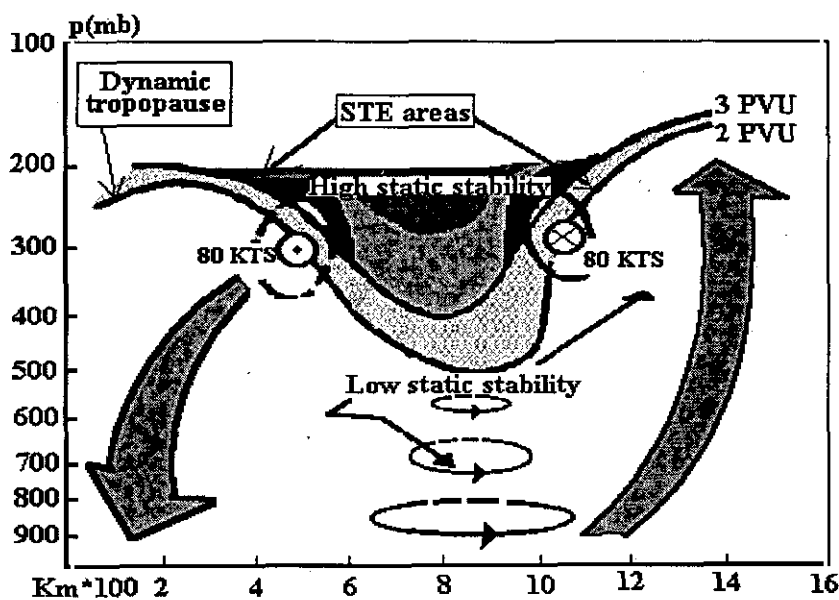


Fig.6.46. Modelo conceptual de hundimiento de la tropopausa y de intercambio estratosfera-troposfera (STE) propuesto por García-Méndez en Cuevas et al. (1995).

Por otro lado, en la parte delantera de la baja en altura, se producen procesos convectivos a los que están normalmente asociados "mal" tiempo,

meteorológicamente hablando. Quizás el hecho de que las intrusiones estratosféricas no han sido muy estudiadas sea debido a que no son fenómenos meteorológicos "peligrosos" que haya que tener en cuenta desde el punto de vista de la predicción operativa del tiempo, estando asociadas generalmente a buen tiempo sobre Canarias.

En cuanto a los procesos de intercambio estratosfera-troposfera, es necesario aclarar lo siguiente: En la parte delantera de la baja se pueden producir inyecciones de aire troposférico procedente de niveles bajos, hacia la baja estratosfera y alta troposfera, y por tanto en la parte posterior de la baja, además del aire estratosférico podríamos tener mezcla de aire procedente de niveles bajos. Por tanto, si el aire de la baja troposfera tuviera alto contenido de ozono como consecuencia de procesos de producción fotoquímica, los valores altos que estaríamos midiendo en Izaña tras una intrusión podrían estar afectados por producción fotoquímica en lugares contaminados. Sin embargo, este argumento, en el caso de Izaña, puede ser rechazado por las siguientes razones:

1. En los procesos convectivos originados en la parte delantera de la baja se produce una destrucción neta de ozono, ya que dichos procesos se encuentran asociados a valores altos de humedad relativa y procesos de condensación.

2. En el caso de que cantidades significativas de precursores de ozono no solubles pudieran alcanzar la alta troposfera, no tendrían tiempo suficiente para generar valores significativos de ozono, ya que los procesos fotoquímicos son muy lentos en la troposfera libre y los intercambios estratosfera-troposfera muy rápidos.

3. En la región del Atlántico norte, donde se producen la mayor parte de los procesos de intercambio estratosfera-troposfera por desarrollo de DANAs, las concentraciones tanto de ozono como de precursores del mismo son extremadamente bajas, ya que la capa de mezcla oceánica es limpia y muy húmeda.

Dada la importancia que parece tener el desarrollo de DANAs a la hora de explicar los frecuentes episodios de valores altos de ozono superficial y troposférico registrados en Tenerife en verano, se ha decidido conveniente incluir un pequeño estudio "estadístico" sobre estos procesos dinámicos.

6.5.3. "Climatología" de DANAs.

Una primera descripción de la frecuencia de las entonces denominas "bajas-frías" ("cold-lows") fue realizada por el Servicio Meteorológico Británico (*UK Meteorological Office, 1962*), resaltando la gran incidencia que este tipo de situaciones meteorológicas tienen en la región atlántica comprendida entre las Azores y la península Ibérica, con un 63% del total de las "bajas-frías" registradas en verano en la región que incluye a Europa meridional, África del norte y la parte Este del Atlántico norte. Otro resultado importante de este estudio es el que muestra que la frecuencia máxima absoluta de "bajas-frías",

para todas las estaciones y para todas las regiones anteriormente indicadas, corresponde precisamente al verano en la región atlántica.

En este trabajo se ha realizado el análisis diario de los mapas meteorológicos de superficie, 700 y 500 hPa para los meses de Mayo, Junio, Julio y Agosto en el periodo 1989-93, con el fin de conocer el número de días en los que aparece un desarrollo de DANA sobre el Atlántico norte en latitudes medias, y especialmente en las proximidades de la península Ibérica, que pudiera afectar a las medidas realizadas en el observatorio de Izaña. Se tuvieron en cuenta solamente aquellos días con DANAs en los que se registraron valores medios diarios de ozono superficial en Izaña mayores a 55 ppbv, comprobándose que efectivamente existía un flujo de aire procedente de la parte trasera de la DANA mediante el análisis de las trayectorias isentrópicas de 310 K. No se han considerado aquellos días en los que se observa DANA y valores de ozono menores a 55 ppbv, ni tampoco los días con valores de ozono superiores a 55 ppbv en los que no se observa DANA, por tratarse de casos en los que los factores locales dificultan una interpretación correcta. Dado que se trata de un pequeño porcentaje de casos (5% aproximadamente), la estadística presentada no se vería alterada con su inclusión.

Los resultados muestran que en Mayo se registra un promedio de 13 días en los que se producen el desarrollo de una DANA (42% de los días del mes) afectando a Izaña, en Junio 11 (37%), en Julio 6 (19%) y 4 en Agosto (13%). Si tenemos en cuenta el hecho de que la troposfera media se encuentra enriquecida en ozono no sólo en los días en los que se registran los desarrollos de DANAs, sino también uno o dos días después de tal desarrollo, esta estadística nos da una idea de la gran importancia de los procesos de intercambio estratosfera-troposfera en la cantidad de ozono troposférico en la región subtropical.

En la Fig.6.47. se muestran los valores promedio mensuales de ozono superficial en Izaña y el número mensual de DANAs contabilizadas con los criterios anteriormente expuestos, para los meses Mayo, Junio, Julio y Agosto, y para el periodo 89-93. Se puede observar la buena correlación mostrada entre los valores medios de ozono y el número mensual de DANAs, hecho que es muy significativo si tenemos en cuenta que los valores mensuales de ozono están también fuertemente modulados por el número de invasiones saharianas que reducen notablemente los valores de ozono y cuyo número es muy variable de un año a otro. También se puede apreciar en la Fig.6.47. cómo la frecuencia de DANAs es mucho más alta en Mayo y Junio y relativamente constante de año en año, registrándose por el contrario una frecuencia mucho menor de DANAs y una mayor variabilidad interanual, en Julio y Agosto.

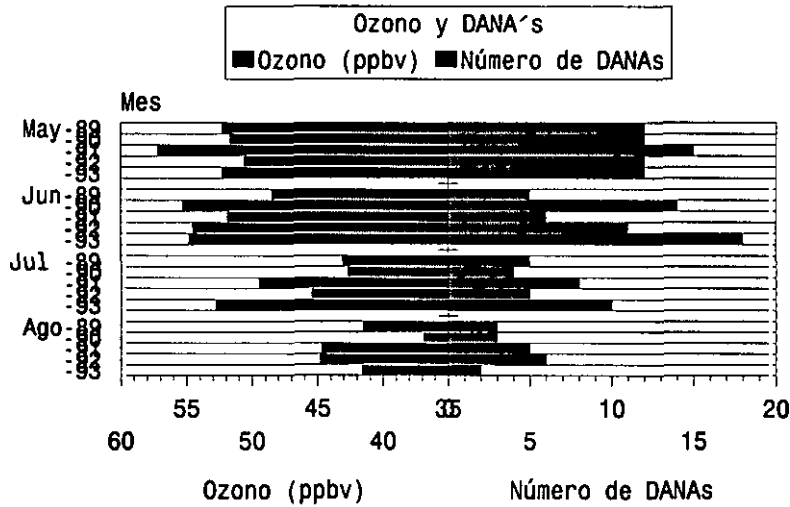


Fig.6.47. Medias mensuales de ozono y número mensual de episodios con evolución de DANAs para los meses de Mayo, Junio, Julio y Agosto en diferentes años.

En la Fig.6.47. podemos observar en Mayo-91 un valor mensual promedio de ozono más alto que en los demás años, que se corresponde con una mayor frecuencia de DANAs. En Junio-89 y 91, por ejemplo, se observan valores mensuales promedio de ozono más bajos, que se corresponden con menores frecuencias de desarrollo de DANAs y en el mes de Julio, una mayor frecuencia de DANAs en el 91 y en el 93, se traduce en valores más altos de ozono, en comparación con el resto de los años. Estos resultados muestran la influencia del desarrollo de DANAs en latitudes medias sobre la cantidad de ozono troposférico en la región subtropical.

Desde un punto de vista de la dinámica atmosférica, y de acuerdo con los resultados anteriores, la principal diferencia entre la estación de Mauna-Loa (Hawai) y la de Izaña es que esta última se encuentra situada en el borde Este del anticiclón de las Azores, y próxima a un área donde tienen lugar frecuentes desarrollos de DANAs, por lo que está directamente influenciada por los procesos de intercambio estratosfera-troposfera asociados. En cambio, Mauna-Loa se encuentra en una región muy estable, en la parte interior de un anticiclón, por lo que no se ve afectada por estos procesos dinámicos. Este hecho podría explicar las diferencias de ozono que se observan en verano entre ambas estaciones, mostradas al principio de este capítulo.

De un modo general, la importancia de los procesos dinámicos relacionados con el desarrollo de DANAs ("cut-off lows" en gran parte de la

literatura sobre esta materia) en relación con la cantidad del ozono troposférico ha sido puesto de manifiesto por diferentes autores: En *Vaughan y Price (1989)* y *Price y Vaughan (1992)* se analizan numerosos desarrollos de DANAs sobre Europa y su incidencia sobre la concentración de ozono troposférico; *Beekman et al. (1994)* muestran una climatología del ozono troposférico sobre Europa meridional remarcando la importancia que tienen las intrusiones estratosféricas sobre el máximo de ozono registrado en primavera-verano en esta región. Por otro lado, y en el marco del proyecto europeo TOASTE (Transport of Ozone And Stratosphere Troposphere Exchange), se observa en verano una gran incidencia de intrusiones estratosféricas por desarrollo de DANAs en el Mediterráneo (*Comunicación personal de G. Ancellet, 1995*). En relación a la región occidental del Atlántico norte, *Moody et al. (1995)* concluyen que una fuente muy importante de ozono, que afecta de una manera clara a la estación de Bermudas (32°N, 64°W), es la baja estratosfera a través de la inestabilidad baroclina asociada al desarrollo de DANAs en latitudes medias en la costa Este de los Estados Unidos, con una frecuencia máxima en primavera. Por otro lado, *Oltmans et al. (1995)* analizan la estructura en capas, con valores muy altos de ozono (100 ppbv) y muy bajos de temperatura de rocío, que con gran frecuencia se presenta en la troposfera libre sobre el Atlántico norte, y que está asociada a intrusiones estratosféricas.

Además de los anteriores resultados, se ha encontrado que las concentraciones de ^7Be superficial tienen una correlación positiva con el número de vaguadas de presión en latitudes medias. Análisis de la estacionalidad de ^7Be indican que los procesos de intercambio estratosfera-troposfera muestran un máximo en verano para 40°-50°N (sobre Norte América) y al final del invierno y principios de la primavera para 20°-30°N (*Viezee and Singh, 1980*).

6.6. Climatología del ozono superficial asociada a diferentes situaciones de transporte.

En la "climatología" del ozono superficial medido en Izaña que se muestra a continuación, se han utilizado la serie de valores medios diarios nocturnos de ozono superficial correspondiente al periodo 1990-94, y la serie de trayectorias isentrópicas diarias a 310 K para las 00 TMG del mismo periodo.

Dado que solo se dispone de cinco años con datos de ozono superficial y de trayectorias isentrópicas diarias, simultáneamente, y con el fin de que los resultados obtenidos sean significativos desde el punto de vista estadístico, se ha decidido reagrupar las ocho clases iniciales (atendiendo al sector geográfico) en las que se habían clasificado las trayectorias isentrópicas inicialmente, en las cuatro clases siguientes: Situación de "Sahara" (Directo + Curvado), "Europa", "Atlántico" (Norte y Curvado), y "Otros" (locales + Oeste + Suroeste). Esta reagrupación de trayectorias permitirá también, obtener una

"climatología" del ozono superficial que pueda ser interpretada de una forma relativamente sencilla.

En las Fig.6.48. se muestran los valores mensuales de ozono para las situaciones de Sahara, Europa y Atlántico, para trayectorias "bajas" ($h < 2$ km), "medias" ($2 \text{ km} < h < 4 \text{ km}$) y "altas" ($h > 4 \text{ km}$).

Trayectorias "bajas". En las Fig.6.48. se puede observar que no existe una clara distribución del ozono superficial a lo largo del año, aunque parece que los valores más altos de ozono para las trayectorias del Sáhara se registran en primavera, y para las trayectorias del Atlántico y de Europa hay dos máximos relativos en primavera y verano respectivamente, y un mínimo relativo en Junio. El hecho de que las trayectorias del sector Atlántico presenten los valores más bajos durante el verano, puede ser debido al mayor recorrido de la masa de aire por la capa de mezcla marina, muy húmeda en esta época del año, que junto a una mayor radiación producen una destrucción neta de ozono. Las concentraciones de ozono superficial asociadas al sector Sahara son similares a los del Atlántico y Europa en los meses de Diciembre, Enero, Febrero y Marzo, cuando la frecuencia de este sector es notablemente superior a la de los otros sectores, y son notablemente más bajas en el periodo Agosto-Octubre. Hay que tener en cuenta que si bien en invierno las trayectorias del sector Sahara son frecuentes, no suelen estar asociadas a polvo en suspensión; en cambio en verano, tal y como hemos visto en el capítulo 2, estas masas de aire suelen arrastrar cantidades importantes de polvo, con lo que la destrucción de ozono superficial es mayor debido a un aumento de la deposición seca.

En cuanto a la valoración de las concentraciones de ozono superficial asociadas a trayectorias "bajas" hay que tener en consideración lo siguiente:

1. Estas trayectorias suelen estar más afectadas por condiciones locales (capa de mezcla local, efectos de brisa, etc) que las trayectorias "medias" o "altas".

2. Como se puede apreciar en el gráfico de las frecuencias, los valores mensuales de ozono para las todas las trayectorias, excepto para las del Sahara, se han realizado con muy pocos datos, debido a la escasa aparición de trayectorias bajas en estos sectores, por lo que son menos representativos desde el punto de vista estadístico.

Trayectorias "medias". Según muestra la Fig.6.48., las trayectorias "medias" presentan una variación anual más clara que la correspondiente a las trayectorias "bajas", excepto para las trayectorias del Sáhara, que han disminuido notablemente su frecuencia de aparición. Para las trayectorias del Atlántico y de Europa, aparece un máximo anual en el periodo Mayo-Julio. Aunque las concentraciones de ozono asociadas a las trayectorias de Europa sean superiores a las del Atlántico, la contribución de estas últimas a la distribución del ozono superficial a lo largo del año en Izaña, es mucho mayor, ya que su frecuencia de aparición es notablemente superior a la del resto de las trayectorias.

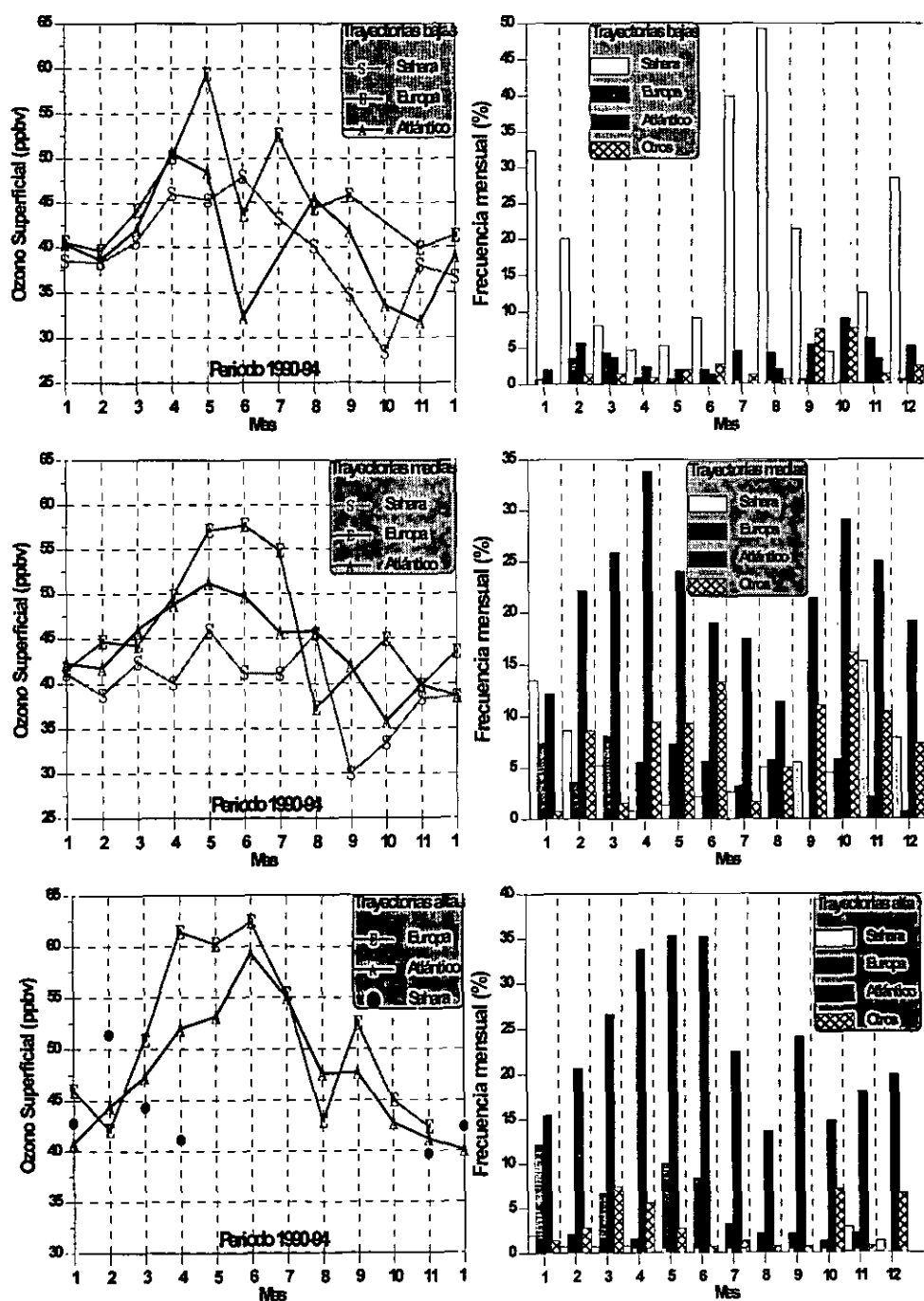


Fig.6.48. Concentraciones medias mensuales de ozono superficial (ppbv) medido en Izaña, asociadas a los diferentes sectores de procedencia (Sahara, Atlántico y Europa) de las trayectorias isentrópicas (gráfica de la izquierda), y porcentaje mensual de cada tipo de trayectoria (gráficas de la derecha), para trayectorias "bajas", "medias" y "altas", respectivamente.

Merece ser destacado el hecho de que las trayectorias "medias" clasificadas como "otras", muestran frecuencias relativamente altas en el periodo Septiembre-Noviembre, y también en el mes de Junio, y esto es debido fundamentalmente a un aumento en el flujo zonal del oeste.

Trayectorias "altas". Las dos últimas gráficas de la Fig.6.48. muestran las concentraciones de ozono superficial, y las frecuencias asociadas a trayectorias "altas". Se observa una variación anual más pronunciada que en el caso de las trayectorias "bajas" y "medias", con un máximo en primavera para las trayectorias de Europa, y en Junio para las trayectorias del Atlántico. En cualquier caso, las concentraciones de ozono superficial asociadas a estas trayectorias, en los meses en los que sí hay datos, no son nunca menores a 40 ppbv. Cabe destacar que aunque las concentraciones de ozono superficial asociadas a las trayectorias de Europa son superiores en primavera a las asociadas al sector Atlántico, su contribución a la distribución anual de este componente es significativamente más baja debido a su menor frecuencia.

El hecho de que las trayectorias de Europa muestren valores de ozono superficial algo superiores a los del Atlántico, podría ser explicado por las siguientes razones:

1. Las intrusiones de aire estratosférico que tienen lugar como consecuencia del desarrollo de DANAs en las proximidades de la península Ibérica (al oeste de la misma, o sobre el Mediterráneo), estarían menos expuestas a procesos de difusión y mezcla con el aire troposférico antes de llegar a Izaña que aquéllas que se originasen por el desarrollo de DANAs sobre la mitad del Océano Atlántico, debido a la considerablemente menor distancia que las separa de las islas Canarias.

2. Las trayectorias de Europa suelen proceder de latitudes más altas, y por lo tanto están más "favorecidas" por el gradiente latitudinal de ozono que se observa en primavera y verano.

En cualquier caso, se observa que las trayectorias que mantienen unos valores altos de ozono superficial en primavera y verano son las del Atlántico.

A continuación, y con el fin de obtener una valoración más clara de la influencia de las características de las trayectorias en el ozono superficial, se presenta su distribución anual atendiendo a la altura y al sector geográfico de las trayectorias.

En la Fig.6.49. se muestra la variación anual de ozono superficial asociado con los dos tipos de trayectorias que, tal y como hemos visto, causan un mayor impacto en la distribución de ozono superficial en Izaña: las del Sáhara y las del Atlántico.

La Fig.6.49. muestra que las concentraciones de ozono superficial asociadas a las trayectorias del Sáhara, independientemente de su altura, son siempre menores que las concentraciones de ozono asociadas a las trayectorias atlánticas. La curva del promedio mensual de ozono

correspondiente al periodo 1990-94 se ajusta muy bien a la del Atlántico en los periodos Enero-Junio y Octubre-Diciembre. Para el periodo de verano (Julio-Septiembre), las concentraciones promedio disminuyen como consecuencia de la mayor frecuencia de trayectorias del Sáhara (Fig.6.50.), aunque los valores que muestra siguen siendo relativamente altos.

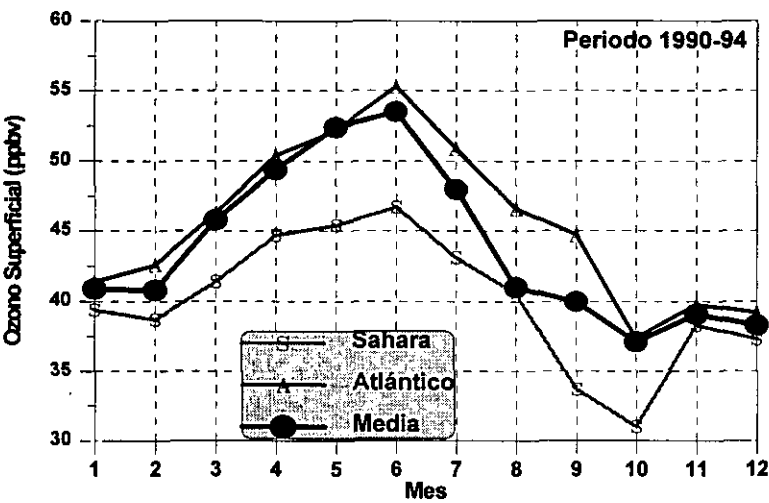


Fig.6.49. Concentraciones medias mensuales de ozono superficial (ppbv) medido en Izaña bajo situación de Sahara y Atlántico, y valor promedio mensual total del periodo 1990-94.

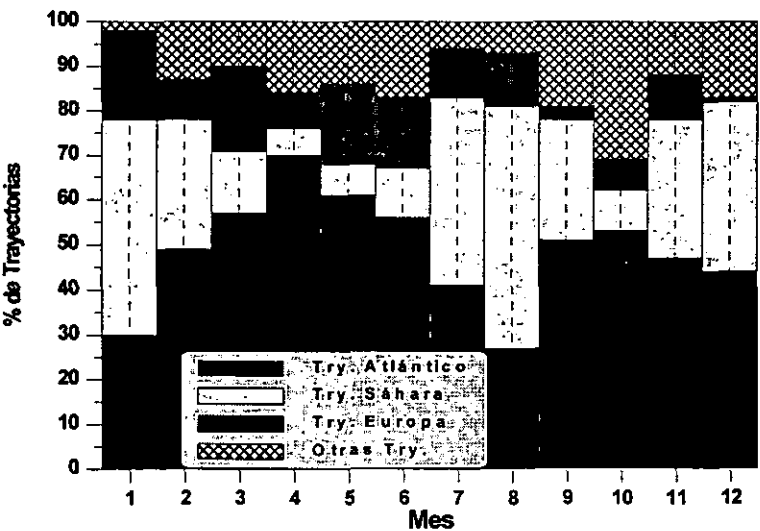


Fig.6.50. Diagrama de barras aditivo de porcentajes mensuales de trayectorias por sectores (Sahara, Europa, Atlántico y Otros).

En la Fig.6.50. se muestra un diagrama de barras aditivo con las frecuencias (%) de trayectorias por sectores. Como podemos observar, el sector Atlántico (de latitudes más altas), es el preponderante durante todo el año, excepto en Julio y Agosto, cuando las trayectorias del Sáhara son las más importantes. En Octubre se puede apreciar una frecuencia relativamente alta de "otras" trayectorias que son en realidad trayectorias del oeste. Merece ser destacado el hecho de que las frecuencias de las trayectorias del sector europeo son realmente muy escasas.

En la Fig.6.51. se muestra la evolución a lo largo del año de las concentraciones de ozono superficial asociadas a trayectorias "bajas", "medias" y "altas", independientemente del sector geográfico de origen. Se puede observar cómo las trayectorias "bajas" son las que presentan concentraciones de ozono más bajas, mientras que las trayectorias "altas" están asociadas a concentraciones de ozono considerablemente más altas. Las trayectorias "medias" muestran concentraciones de ozono intermedias, pero más próximas a las registradas bajo trayectorias "bajas". Estos resultados indican, una vez más, que los valores altos de ozono no provienen de la capa de mezcla, independientemente del sector geográfico, sino que están asociados a trayectorias que proceden de niveles altos. Merece ser destacado el hecho de que el máximo de ozono para las trayectorias "bajas" y "medias" es en primavera, y se encuentra desplazado aproximadamente un mes del correspondiente a las trayectorias "altas", que es en Junio, coincidiendo con el máximo de ^7Be .

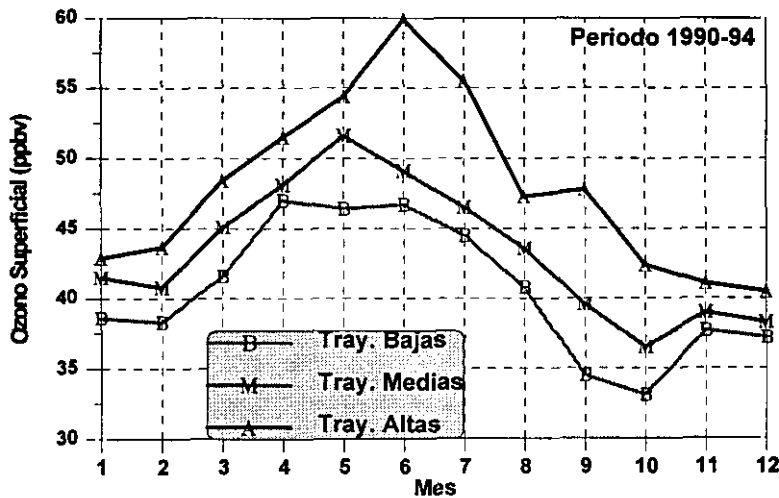


Fig.6.51. Concentraciones medias mensuales de ozono superficial (ppbv) medido en Izaña asociadas a trayectorias "bajas", "medias" y "altas" para el periodo 1990-94.

A continuación, en la Fig.6.52. se muestran las frecuencias de las trayectorias según su altura. Se puede observar cómo las trayectorias "altas"

son especialmente importantes en el periodo Marzo-Junio con más de un 40% de frecuencias, y que en verano, y en menor medida en invierno, adquieren importancia las trayectorias del Sáhara.

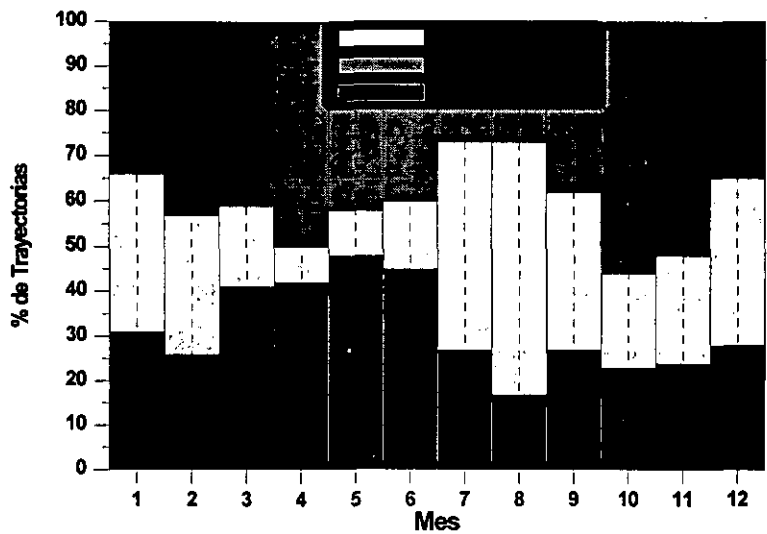


Fig.6.52. Diagrama de barras aditivo de porcentajes mensuales de trayectorias por alturas ("bajas", "medias" y "altas").

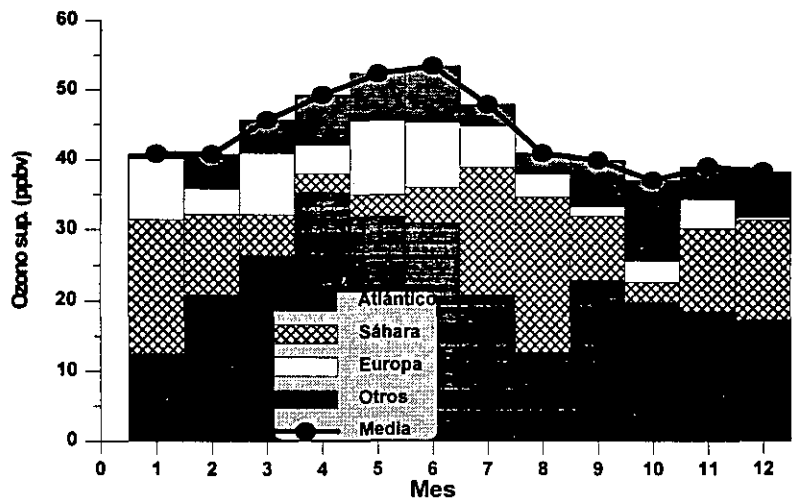


Fig.6.53. Diagrama de barras aditivo con la contribución mensual de ozono (ppbv) de los diferentes sectores de procedencia de la trayectorias isentrópicas (Atlántico, Sáhara, Europa y Otros). La línea negra indica el perfil medio anual de ozono superficial correspondiente al periodo 1990-94.

Por último, en la Fig.6.53. se muestra la contribución al promedio de ozono superficial mensual (ppbv) de las diferentes trayectorias, atendiendo al sector geográfico de procedencia. Esta contribución ha sido calculada para cada sector, multiplicando la concentración media mensual de ozono asociada a dicho sector por la frecuencia de aparición para cada mes de dicho sector, y dividiendo por 100.

6.7. Otros resultados obtenidos por diferentes autores que apoyan algunas conclusiones obtenidas en este trabajo.

1. En relación a la importancia de las intrusiones estratosféricas en latitudes medias en verano, cabe destacar el hecho de que la variación estacional del ^{90}Sr , otro de los trazadores radiactivos de masas de aire estratosféricas, medido a nivel de superficie en el suroeste francés, muestra un máximo en Junio (*Marengo y Fontan, 1974*). Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en Izaña con el ^7Be , que tal y como vimos en el capítulo 3, también muestra un máximo en Junio.

2. De acuerdo con *Dutkiewicz y Husain (1985)*, a 5 km de altura se necesitan periodos de 7 y 15 días para que se puedan producir concentraciones de ^7Be , de 3 y de 5.9 mBq m^{-3} , respectivamente, pero tiempos de irradiación que excedan más de 7 días, no son reales en una atmósfera mínimamente dinámica, como ocurre a 5 km de altura. Teniendo en cuenta que las intrusiones estratosféricas pierden gran parte de sus características al mezclarse y diluirse en la troposfera, incorporando gran parte de las características de ésta última, el hecho de que los valores medios de ^7Be medidos en Izaña en el periodo Mayo-Agosto sean de 7 mBq m^{-3} , nos da una idea sobre la importancia que tienen las intrusiones estratosféricas sobre la troposfera subtropical en primavera y verano.

3. *Bazhanov (1994)*, con medidas realizadas en la estación sueca de Åreskutan (64.3°N, 13.1°E, 1250 m s.n.m.), considera que está registrando masas de aire de origen estratosférico cuando mide valores de ozono de 60 ppbv y concentraciones de ^7Be de alrededor de 5.8 mBq m^{-3} . Por otro lado, *Munzert et al. (1984)*, en la estación alemana de Zugspitze (47.5°N, 11.1°E, 3 km s.n.m.), informan sobre episodios de intrusiones estratosféricas cuando registran valores umbrales de 6 mBq m^{-3} para el ^7Be y valores relativamente altos de ozono superficial, considerando intrusiones estratosféricas muy intensas cuando los valores de ^7Be son de al menos 8.5 mBq m^{-3} . Si tenemos en cuenta el fuerte gradiente meridional que existe tanto en primavera como en verano tanto para el ozono como para el ^7Be , con valores más altos hacia la norte, los altos valores de que se registran en Izaña de estos componentes en numerosas ocasiones confirman la importancia de las intrusiones estratosféricas.

4. De acuerdo con modelos fotoquímicos en los que se simula una composición atmosférica propia de la troposfera libre, la producción de ozono en esta región solo podría ser de unas pocas ppbv y esto suponiendo una atmósfera prácticamente estancada (*Beekman et al., 1994*).

5. En relación con la capa de mezcla oceánica, se conoce gracias a los ozonosondeos que esta región actúa como una "sumidero" de ozono. Además, se ha comprobado que la capa de mezcla amortigua o filtra las intrusiones estratosféricas, ya que cuando se registran valores altos de ozono en Izaña, atribuibles a intrusiones estratosféricas, los registros de ozono superficial en estaciones situadas en la capa de mezcla, como la de S/C de Tenerife, no muestran el más mínimo incremento en este componente. Los resultados obtenidos por *Bazhanov (1992)* durante la campaña marina a bordo del buque oceanográfico "Krenkel" en el periodo 1983-1986, en el océano Atlántico, muestran valores de ozono muy bajos, similares a los obtenidos en la capa de mezcla sobre Tenerife. Los valores bajos de ozono en la capa de mezcla marina se deben a los valores extremadamente altos de humedad relativa y a las reacciones con los radicales hidroxilo.

6. El ^{14}C producido en las explosiones nucleares que se llevaron a cabo a partir de los años cincuenta es muy útil como trazador para estudiar los procesos de transporte atmosféricos y para detectar CO_2 de origen diferente al de la quema de combustibles fósiles. El modelo bidimensional para determinar la distribución mundial de $^{14}\text{CO}_2$ (*Hesshaimer et al., 1988; Levin et al., 1994*) muestra un gran acuerdo con el $^{14}\text{CO}_2$ medido en Izaña excepto en verano, tal y como se puede observar en la Fig.6.54., donde se registran valores muy altos de isótopos $^{14}\text{CO}_2$, hecho que no puede ser explicado por el modelo (*comunicación personal de I. Levin*). Este hecho se podría explicar por la alta frecuencia de las intrusiones estratosféricas en verano en latitudes medias, y por su gran influencia directa sobre la región subtropical, ya que las concentraciones más altas de ^{14}C se encuentran en la estratosfera. *Nydal (1965)* explica también los altos valores de $^{14}\text{CO}_2$ registrados en verano en diferentes estaciones del hemisferio norte, una de las cuales es Izaña, en términos de intrusiones de aire estratosférico.

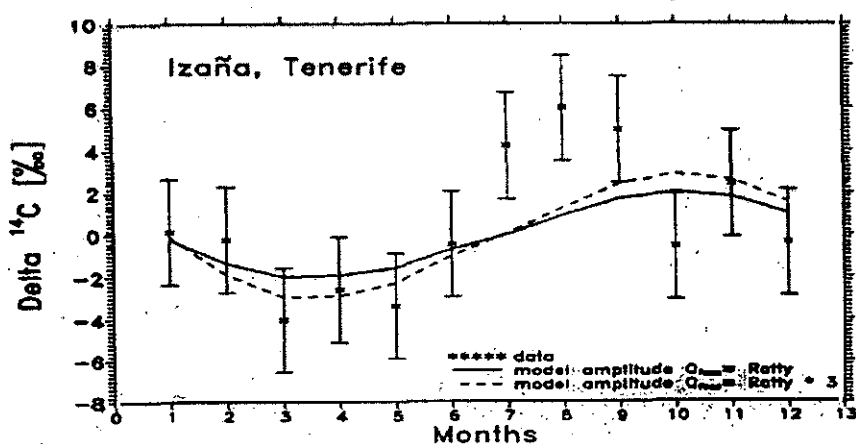


Fig.6.54. Evolución anual de medias mensuales de ^{14}C en dióxido de carbono medidos en la Estación VAM de Izaña (puntos con barras verticales que expresan $\pm\sigma$) y ajuste según un modelo bidimensional de distribución de ^{14}C (líneas).

7. Debido a que el PAN se descompone de forma rápida a temperaturas superiores a 10°C (ver capítulo 3), y aun siendo de origen antrópico, resulta ser un trazador de masas de aire de la media y alta troposfera, ya que sólo en estas regiones puede "sobrevivir" durante un número suficiente de días como para ser transportado a la región subtropical, sobre todo en verano, ya que en la troposfera media y alta las temperaturas son suficientemente bajas, y escasean los radicales OH que lo destruyen (ver capítulo 3). Por tanto, el PAN no puede ser utilizado como lo hace *Schmitt et al. (1993b)* cuando interpreta los valores de ozono superficial en Izaña, como un trazador de masas de aire contaminadas, y la buena correlación positiva encontrada en numerosas ocasiones entre el ozono y el PAN, sólo indica que la masa de aire procede de niveles altos, lo que está de acuerdo con las hipótesis de este trabajo.

6.8. Discusión final acerca de la influencia potencial de posibles fuentes de ozono.

En este apartado, y a modo de resumen, se valoran las posibles fuentes de ozono que teóricamente podrían explicar los altos valores que se registran en primavera y verano en Tenerife.

1. Fotoquímica local.

Las concentraciones de precursores de ozono medidos en Izaña son realmente muy bajas (capítulo 3), por lo que la posible formación fotoquímica local sería insignificante. La dinámica atmosférica local (capítulo 2), básicamente regida por el sistema diario de brisas de montaña, posibilita una clara deposición seca durante el día, que contrarrestaría la posible formación fotoquímica (los valores de ozono durante la noche son más altos). Por tanto, esta fuente de ozono debe ser descartada en Izaña.

2. Transporte (horizontal) de Europa y EEUU.

La influencia ejercida por el continente europeo es despreciable ya que el porcentaje de masas de aire procedentes de Europa es como máximo de un 16% (en junio). Por otro lado, del análisis de episodios europeos en los que se registraban altos valores de ozono, todos ellos muestran que las masas de aire proceden de niveles altos de la atmósfera, y que gran parte de los mismos están asociados a desarrollos de DANAs al oeste de la península Ibérica o sobre el Mediterráneo, por lo que en numerosas ocasiones el origen de los valores altos de ozono cuando las masas de aire proceden del sector europeo habría que buscarlo en la alta troposfera o incluso en la estratosfera.

La posible influencia ejercida por Norte América como fuente contaminante de ozono en la región subtropical es mucho menos importante que la debida a los procesos de intercambio estratosfera-troposfera, porque aunque una gran parte de las trayectorias que proceden del Atlántico Norte "arrancan" sobre Norte América, la mayor parte de éstas lo hacen a gran altura, y no tienen por qué estar necesariamente contaminadas por fuentes

superficiales. Los resultados obtenidos de los perfiles verticales de ozono y de temperatura de rocío, y el hecho de que nitratos, sulfatos y el ^{210}Pb correlacionen negativamente con el ozono, indican que el origen estratosférico es el más importante. En cualquier caso, se necesitaría mucha más información para poder realizar una estimación suficientemente exacta sobre el posible impacto que podría tener Norte América en la distribución de ozono troposférico en la región subtropical.

3. Producción fotoquímica en la troposfera libre.

Tal y como se ha visto anteriormente, los procesos fotoquímicos son muy lentos, y para producir cantidades significativas de ozono por esta vía serían necesarios bastantes días. Por otro lado, las variaciones de ozono superficial y troposférico observadas en Tenerife son muy rápidas, produciéndose cambios bruscos de ozono de día a día.

El papel que podrían estar jugando en estos momentos los precursores de ozono en la media y alta troposfera sobre regiones no contaminadas (por ejemplo, sobre los océanos), y cuya concentración parece que aumenta en los últimos años, sería el de evitar una rápida destrucción de este componente por la intensa radiación ultravioleta. Es decir, el de mantener unos valores mínimos de ozono en la troposfera libre, pero en ningún caso el producir cantidades significativas del mismo (*Comunicación personal de A. Volz-Thomas, 1995*).

4. Transporte (horizontal) procedente de zonas con quema de biomasa.

El transporte hacia Izaña de masas de aire con origen en latitudes bajas (ecuatoriales) es despreciable como se mostró en el capítulo 2. Por otro lado, las trayectorias procedentes del sur son bajas y viajan generalmente por la capa de mezcla marina. Por esta razón, a estas trayectorias están asociadas concentraciones muy bajas de ozono, debido a que este componente es rápidamente destruido en ambientes de elevada humedad relativa. Todas estas razones nos llevan a descartar esta posible fuente de ozono.

5. Transporte (vía célula de Hadley) procedente de zonas con quema de biomasa.

En la estación seca (Junio-Diciembre), existe una práctica agrícola muy extendida en las regiones tropicales de América y de África, que consiste en quemar periódicamente, una vez cada 3 años aproximadamente, diferentes regiones de la savana (*Deshler, 1974*) con el fin de aumentar su fertilidad.

Se han realizado diferentes campañas de medidas de ozono y de otros precursores en África central en la estación seca, entre las que cabe destacar el experimento DECAFE (*Dynamique et Chimie de l'Atmosphère en Forêt Equatoriale*) (*Rudolph et al., 1992; Lopez et al., 1992; Andreae et al., 1992*) que tuvo lugar en la República del Congo (alrededor de 3°N y 15°E). De los resultados de estas campañas se sabe que los valores de ozono aumentan considerablemente en la baja troposfera (en la capa de mezcla) como consecuencia de los procesos fotoquímicos en los que intervienen los precursores resultantes de la quema de biomasa en la savana. Estas altas concentraciones de ozono y precursores son transportados desde las savanas

hasta la zona de convergencia intertropical mediante los vientos alisios (*Andreae et al., 1992*).

Podríamos llegar a pensar que esta región podría ser una potencial fuente de ozono para la región subtropical, dada su proximidad geográfica y las "facilidades" de transporte ofrecidas por la célula de Hadley, que redistribuiría esta contaminación en latitudes más altas. Sin embargo, existen numerosos resultados que evidencian que los trópicos difícilmente pueden ser en la actualidad una potencial fuente de ozono para la región subtropical o para regiones situadas a latitudes más altas, y entre ellos cabe destacar los siguientes:

1. Los valores de ozono troposférico más altos en la región subtropical, se producen en el periodo Septiembre-Noviembre (*Cros et al., 1988; Cros et al., 1992*), cuando los valores de ozono superficial y troposférico en Tenerife son mínimos.

2. Estos valores altos de ozono se registran en una capa relativamente estrecha que va desde la superficie a unos 3 km de altura, denominada capa de Harmattan (*Andreae et al., 1992*), donde la visibilidad se reduce notablemente debido a la gran concentración de humo y partículas, y donde se observa una gran cantidad de HCNM y de CO, cuya concentración decrece rápidamente por encima de esta capa (*Rudolph, 1992*). Para que se pueda dar esta situación, es necesario que exista una gran estabilidad atmosférica sobre la región, asociada a fuertes subsidencias en altura, durante muchos días. Esta situación meteorológica de gran estabilidad hace que sea extremadamente difícil el transporte vertical de ozono o de precursores a la troposfera libre, y que gran parte de esta contaminación sea eliminada de estas regiones mediante el transporte horizontal hacia el oeste (*Crutzen et al., 1984*).

3. Aun en el caso de que se registre una repentina actividad convectiva, tanto el ozono como una gran parte de los precursores son eliminados rápidamente, ya que estas situaciones meteorológicas en la región subtropical están invariablemente asociadas al desarrollo de nubes y a fuerte precipitación (*Delany et al., 1985*).

4. En el caso de que el ozono o sus posibles precursores provengan de la baja troposfera, vía célula de Hadley, se deberían registrar en Izaña valores relativamente altos de ^{210}Pb asociados a valores altos de ozono, ya que como demuestran *Kritz et al. (1993)*, durante episodios en los que tienen lugar intensos fenómenos convectivos se registran valores altos de este radiotrazador en la alta troposfera y en la baja estratosfera. Sin embargo, en Izaña los valores altos de ozono superficial están invariablemente asociados a valores muy bajos de ^{210}Pb .

5. Según algunos autores (*Delany et al., 1985*), el ozono producido fotoquímicamente por quema de biomasa, si bien tiene una gran importancia en su papel de fotooxidante, no ven en cambio que pueda influir de una forma significativa sobre el contenido de ozono en la troposfera libre.

7. Según los ozonosondeos realizados durante el experimento DECAFE, los valores de ozono decrecen muy rápidamente por encima de la inversión de la capa de mezcla, hasta situarse entre 20 y 40 ppbv, valores por otro lado, típicos de una troposfera libre no contaminada en los trópicos (*Andreae et al., 1992*).

En definitiva, si bien es cierto que la quema de biomasa es la responsable de que se registren valores altos de ozono troposférico en la región tropical durante la estación seca, y que un aumento en las actividades agrícolas en esta región tropical podrían provocar en el futuro un aumento de este componente en esta región, también es verdad que con los datos que disponemos en la actualidad parece difícil que pueda existir una conexión entre los altos valores de ozono troposférico encontrados en primavera-verano en la región subtropical del hemisferio norte y la quema de biomasa en las regiones tropicales.

6. Los intercambios estratosfera-troposfera a través del desarrollo de DANAs y de la rama descendente de la célula de Hadley, y el chorro subtropical asociado.

De los diferentes resultados obtenidos en este trabajo, se puede deducir que el desarrollo de DANAs en latitudes medias parece ser la causa principal de que se detecten valores altos y muy altos de ozono troposférico en Tenerife en primavera y verano. Estos resultados podrían tener una gran importancia desde el punto de vista dinámico, ya que contradicen el modelo de circulación atmosférica (GCM) de *Allam y Tuck (1984)* y el del Geophysical Fluid Dynamics Laboratory (GFDL) (*Mahlman et al., 1980; Levy et al., 1985*), los cuales muestran un máximo de intercambio estratosfera-troposfera en invierno y un mínimo a finales de la primavera (Mayo) y el verano (Julio-Agosto).

Por otro lado, también podría ser posible que valores moderadamente altos de ozono sean debidos a una "alimentación continua" a través del chorro subtropical. Según (*Khrgian, 1973*), en la región del chorro subtropical se produce una entrada de aire estratosférico a través de procesos de difusión turbulenta. Si bien estos procesos no implicarían la entrada repentina y brusca de elevadas concentraciones de ozono, como sucede con el desarrollo de DANAs, si podría ser un mecanismo eficaz para mantener la media y alta troposfera subtropical con valores moderadamente altos de ozono. Según los resultados sobre las alturas de las tropopausas ecuatorial y de latitudes medias, expuestos en el capítulo 2, el chorro subtropical se situaría de una manera clara al norte de las islas Canarias en verano. De acuerdo con *Mahlman (1973)*, en los alrededores de un chorro podrían tener lugar desarrollos de circulación ageostrófica, incluso sin que exista una frontogénesis a gran escala, pudiendo distorsionar localmente la tropopausa. Bajo estas condiciones, incluso chorros muy estables, como lo es el subtropical, podrían transportar ozono hacia la troposfera (*Allam y Tuck, 1984*), favoreciendo un aporte continuo de ozono a la alta y media troposfera.

Según un análisis de datos diarios de ozono total proporcionados por el TOMS (periodo 1978-1991), realizado por *Cuevas et al., (1995d; 1995e)*, parece claro que existe una clara discontinuidad de ozono total al norte de las islas Canarias a partir de la segunda mitad de la primavera y hasta finales del verano, que podría estar asociada a la discontinuidad de la tropopausa (tropical y media) y por lo tanto, al chorro subtropical. Todos estos resultados podrían significar que efectivamente en esta época del año, y gracias al flujo meridional subsidente, la troposfera subtropical "sufriera" un proceso de enriquecimiento de ozono mediante el transporte desde la estratosfera a través de mecanismos de difusión turbulenta. En cualquier caso, este extremo deberá ser confirmado con campañas intensivas de ozonosondeos realizadas en estaciones que se ajusten a un perfil latitudinal, o mediante medidas realizadas por aviones que vuelen en las proximidades del chorro subtropical.

Capítulo 7

Conclusiones

*" Far better an approximate answer to the right question,
which is often vague, than an exact answer to the wrong question, which
can always be made precise "*

John W. Tukey, 1962

En este capítulo se resumen las conclusiones más importantes que se han ido exponiendo en los capítulos 2, 3, 4, 5 y 6, y se pone de manifiesto que el ozono es un buen elemento indicador de los movimientos horizontales y verticales de las masas de aire.

Un gran número de los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser extrapolados a una amplia región geográfica, que podría comprender la región subtropical del Atlántico norte, ya que dichos resultados son fruto de las medidas realizadas en una estación de Vigilancia Atmosférica Mundial.

7.1. Conclusiones sobre el ozono troposférico y superficial.

① El efecto de brisa diario produce diferencias significativas entre los valores de ozono superficial diurnos y nocturnos, siendo mayores éstos últimos. La posible, pero siempre escasa, producción fotoquímica que pueda tener lugar durante el día a nivel local (en algunas ocasiones) es siempre menor que la deposición seca de ozono.

② Las roturas de la inversión de temperatura y las nieblas producen disminuciones importantes de ozono superficial en Izaña.

③ La capa de mezcla oceánica, a diferencia de la continental, es un eficaz sumidero de ozono. Este hecho tiene una gran trascendencia, ya que las estaciones que miden ozono superficial en la capa de mezcla oceánica, que son la mayoría, no son representativas de lo que sucede en la troposfera libre a partir de 1 kilómetro de altura, tendiendo a subestimar de una forma considerable las concentraciones de ozono troposférico. Por otro lado, las intrusiones estratosféricas son fuertemente amortiguadas en la capa de mezcla oceánica, por lo que la información proporcionada por las estaciones de ozono

situadas en niveles bajos no ofrece una imagen real de los procesos que tiene lugar en la mayor parte de la troposfera.

④ Existe un máximo secundario de ozono sobre el tope de la inversión de subsidencia, cuya altura está modulada por las variaciones de la altura de la inversión.

⑤ Los valores de ozono superficial y troposférico medidos en Tenerife son los normales para su latitud en otoño e invierno. En cambio, son muy altos en primavera y verano. En verano se registran los valores diarios de ozono superficial más altos y más bajos del año, similares a los registrados durante el máximo y el mínimo anual, respectivamente. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta la alternancia, en ésta época del año, de dos circulaciones contrapuestas: una atlántica de niveles altos, asociada en numerosas ocasiones al desarrollo de DANAs, y otra sahariana de niveles muy bajos, que casi siempre está asociada a transporte de polvo levantado en el Sahara occidental o en la región del Sahel.

⑥ La influencia que ejerce el transporte de largo recorrido procedente de regiones contaminadas del continente europeo, incluida la península Ibérica, sobre los altos valores de ozono superficial medidos en Izaña en primavera y verano, es despreciable. Este hecho podría significar que un gran porcentaje de los valores altos de ozono registrados en Izaña, que eran atribuidos inicialmente a causas antrópicas, se deben en su mayor parte a procesos naturales relacionados con intrusiones estratosféricas, refutando de este modo los resultados obtenidos a lo largo de los últimos cuatro años por parte del proyecto europeo TOR-EUROTRAC.

⑦ Es muy probable que el intercambio troposfera-estratosfera por desarrollo de DANAs sobre el Atlántico norte no introduzca cantidades significativas de ozono ni de precursores en la alta troposfera.

7.2. Conclusiones sobre la dinámica atmosférica.

① La circulación que se establece en la capa de mezcla oceánica y la correspondiente a la troposfera libre en la región subtropical, muestran una muy escasa o nula interacción, comprobándose que la rama descendente de la célula de Hadley crea una situación de subsidencia generalizada en dicha región.

② Las intrusiones saharianas son muy importantes en invierno y verano, llegando a constituir más de un 50% del total de las situaciones registradas en Agosto, y casi un 50% de las registradas en Enero. Estas intrusiones provocan intensas reducciones de la visibilidad en la atmósfera y gran número de problemas para la salud. Las intrusiones saharianas producen

importantes reducciones de ozono en la baja y media troposfera en un área que podría abarcar toda la región subtropical del Atlántico norte.

③ Merece ser resaltado el hecho de que la troposfera libre subtropical atlántica, al menos en la región de Canarias, está fuertemente influenciada y modulada por mecanismos dinámicos muy diferentes, descritos en los puntos 1 y 2 anteriores, que tienen lugar en dos regiones muy concretas: La troposfera media de latitudes medias y la baja troposfera de la región Sahariana.

7.3. Futuras líneas de investigación.

① Actualmente parece poco probable una formación significativa de ozono por procesos fotoquímicos en la alta y media troposfera sobre el Atlántico norte, aunque esta fuente de ozono no debe ser descartada en un futuro próximo debido a:

- El gran desarrollo de la aviación comercial en los últimos años, con el consiguiente incremento en la inyección de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono en la baja estratosfera y la alta troposfera.

- La enorme acumulación de precursores en la baja atmósfera continental del hemisferio norte, que son poco a poco transportados a la media y alta troposfera por los procesos convectivos.

② El chorro subtropical podría jugar un papel importante como continuo "alimentador" de ozono en la región subtropical del H.N.

③ El Desarrollo de DANAs o fenómenos convectivos sobre Norte América, en latitudes medias, podría aportar cantidades significativas de ozono producido fotoquímicamente en niveles bajos, a la troposfera libre, que posteriormente, y bajo determinadas situaciones sinópticas, podría ser transportado hacia la región subtropical. Se considera necesario realizar campañas intensivas sobre el Atlántico norte de ozonosondeos, y de medidas de contaminantes antrópicos en la media y alta troposfera, mediante aviones, con el fin de poder estimar el impacto que podría estar causando el subcontinente norteamericano sobre las concentraciones de ozono y precursores en el Atlántico norte.

④ Las intrusiones estratosféricas resultantes del desarrollo de DANAs en latitudes medias del Atlántico norte, en primavera y en verano, parecen ser más relevantes de lo que se creía hasta ahora, llegando a contradecir los resultados de los modelos de circulación general (GCM y GFDL) que muestran un intercambio estratosfera-troposfera máximo en invierno. Estos resultados que concuerdan con los obtenidos recientemente por el proyecto europeo TOASTE (Transport of Ozone And Stratosphere Troposphere Exchange), podrían ser considerados por los modelos de circulación general.

⑤ Las intrusiones saharianas, además de reducir notablemente las concentraciones de ozono troposférico y la visibilidad, con el consiguiente problema para la navegación aérea, y de originar numerosos problemas de salud, pueden estar jugando en la región subtropical un papel muy importante en el forzamiento radiativo directo e indirecto. Un gran número de partículas en suspensión puede alterar de forma significativa el albedo terrestre, y aumentar el número de núcleos de condensación, con lo que se produciría una modificación en los procesos de "producción" de nubes. Como al parecer la extensión de los desiertos y de las zonas áridas aumenta de forma paulatina de año en año, las intrusiones saharianas podrían aumentar su protagonismo en el clima de la región subtropical, por lo que se cree necesario que se realicen estudios detallados sobre los mecanismos que las generan y las transportan.

Para poder obtener una estimación fiable sobre la influencia real que las regiones continentales, cada vez más contaminadas, puedan estar ejerciendo sobre las concentraciones de ozono en la troposfera libre y en las regiones remotas de la Tierra, es necesario conocer mucho mejor las posibles contribuciones naturales, así como sus variaciones espaciales y temporales, ya que los procesos dinámicos naturales pueden ser de tal magnitud que enmascaren completamente los posibles efectos antrópicos.

Es un hecho comprobado que el ozono troposférico está aumentando a nivel mundial, y sobre todo en los niveles más bajos de la troposfera. Está también demostrado que este incremento es más acelerado sobre regiones altamente contaminadas como Europa y Norte América. Sin embargo, también se están detectando decrecimientos de ozono en la troposfera libre en determinadas regiones remotas, como la Antártida. Estos decrecimientos de ozono troposférico son debidos, al parecer, a una disminución del ozono estratosférico, y por tanto a un aumento de la radiación ultravioleta, que produciría una destrucción neta de ozono troposférico en ambientes pobres en precursores. Hasta ahora se han realizado numerosos estudios del ozono estratosférico y del superficial de una manera completamente independiente, sin saber muy bien que sucede en la parte central del "sandwich", y sin tener apenas en cuenta las posibles interacciones entre la troposfera y la estratosfera. Parece razonable pensar que la troposfera libre será la región atmosférica que en los próximos años demande el máximo interés por parte de los investigadores de la atmósfera, y que su estudio será esencial para conocer con exactitud cuales son los mecanismos que controlan la distribución del ozono a nivel mundial.

*¡ Oye, tú !
¡ Cielo !
Quitate el sombrero,
que me marchó.*

(Vladimir Malakovski, 1915)

Apéndice A

Propiedades físicas, ópticas y químicas del ozono. Generalidades.

"Among the many interesting bodies which the researches of modern chemists have brought to light, few are more remarkable than the substance to which the name of ozone has given".

Thomas Andrews, 1855.

1. Propiedades Físicas.

El ozono es una forma alotrópica del oxígeno, concretamente una molécula de oxígeno formada por tres átomos que están situados en los vértices de un triángulo isósceles de 127° de ángulo mayor, y de 116 Å de longitud para los lados que son iguales (Khrghian, 1973).

La masa de la molécula de ozono O_3^{16} es de $7.97 \cdot 10^{-23}$ g, pudiendo contener algunas moléculas, átomos pesados de oxígeno O^{18} . Si asumimos que los átomos de oxígeno están ordenados en un triángulo isósceles, los momentos de inercia de O_3^{16} son, respectivamente (Khrghian, A.; 1973):

$$I_A = 7.87 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

$$I_B = 62.84 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

$$I_C = 70.89 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

El ozono gaseoso a 1 atm de presión y a 273 K, tiene una densidad $\rho = 2.1415 \text{ kg m}^{-3}$ y un calor específico de $C_p = 0.190 \text{ cal g}^{-1}$ (a 0°C). El ozono logra licuarse a 161.3 K, convirtiéndose en un líquido de color azul oscuro, siendo su calor latente de vaporización de 75.6 cal g^{-1} . Se solidifica en forma de cristales de color violeta oscuro a los 80.7 K, por lo que puede ser superenfriado fácilmente, permaneciendo en fase líquida a la temperatura del nitrógeno líquido (77.4 K). La temperatura crítica del ozono es de 261 K, la presión crítica de 55.3 bar y la densidad crítica de 0.432 g cm^{-3} .

El característico olor del ozono, similar al del marisco, es fácilmente perceptible incluso en concentraciones tan bajas como $10^{-4} \%$ en aire, siendo el límite más bajo de detección, mediante el olfato, el correspondiente a una presión parcial de 0.1 a 1 Pa.

2. Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas del ozono, en relación a su espectro de absorción y emisión de radiación, juegan un papel muy importante en numerosos procesos atmosféricos. Estas mismas propiedades son utilizadas para observar la cantidad de ozono superficial, total, y su distribución espacial. Si el ozono no fuera un fuerte absorbente de la radiación ultravioleta, probablemente conoceríamos muy poco sobre su presencia en la atmósfera.

La absorción de energía por una molécula gaseosa puede llegar a producir transiciones electrónicas de unos niveles energéticos a otros, modificando de esta manera sus energías vibracionales y rotacionales. Las variaciones más grandes de energía, del orden de 4 eV o más, ocurren durante las transiciones electrónicas que están asociadas a la absorción o emisión de energía ultravioleta. Las variaciones de energía vibracional del orden de 0.1 eV o más pequeñas, producen un gran número de líneas de absorción, y constituyen la estructura fina de las bandas de absorción de un gas. La disociación de una molécula de ozono requiere como mínimo 1.09 eV, y se puede producir por la absorción de energía ultravioleta, visible o del infrarrojo cercano.

Si un rayo de luz de longitud de onda λ y con una intensidad inicial $I_{\lambda 0}$ incide sobre una capa de sustancia absorbente de espesor X , la atenuación del rayo tras atravesar dicha capa viene dada por la expresión:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda 0} 10^{-\alpha_{\lambda} X}$$

donde α_{λ} es el coeficiente de absorción, función de la longitud de onda, este coeficiente de absorción (medido generalmente en cm^{-1}), se relaciona con la sección eficaz de absorción de una molécula individual por la expresión:

$$\alpha_{\lambda} = 0.434 N \sigma_{\lambda}$$

donde N es el número de moléculas de la sustancia por cm^{-3} y σ_{λ} es la sección eficaz.

La banda de absorción del ozono más importante, es la denominada banda de Hartley, en la cual la sección eficaz de absorción de la molécula alcanza un máximo de $1.08 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ y el coeficiente de absorción por volumen es de 135 cm^{-1} , a una longitud de onda de 2553 \AA . Este máximo de absorción en el ultravioleta, es seguido por un mínimo de absorción alrededor de 2000 \AA , aumentando ligeramente la absorción hasta el límite de detección de 1200 \AA , tal y como se muestra en la figura A.1.

El ozono total contenido en la ozonósfera, constituiría a temperatura y presión estándar, una capa de 3 mm de espesor, que atenúa la radiación ultravioleta que la atraviesa en un factor de 10^{40} , por lo que se puede decir que esta capa absorbe prácticamente toda la radiación ultravioleta emitida por el sol en el rango de 2200 a 2900 \AA , como se muestra en la figura A.2.

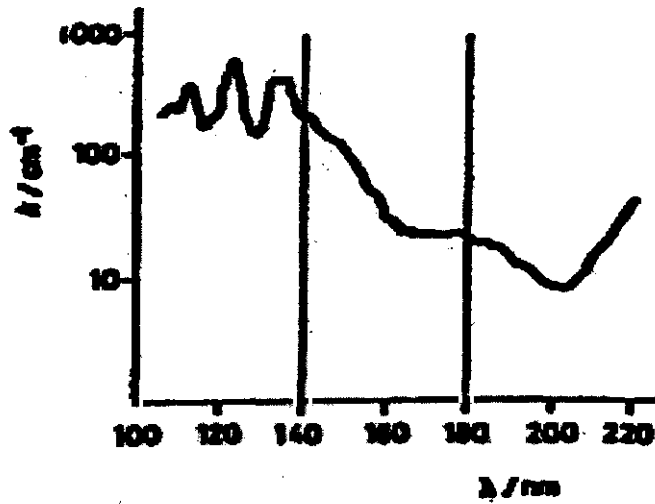


Fig. A.1. Coeficiente de absorción del ozono entre 1000 y 2200 Å.

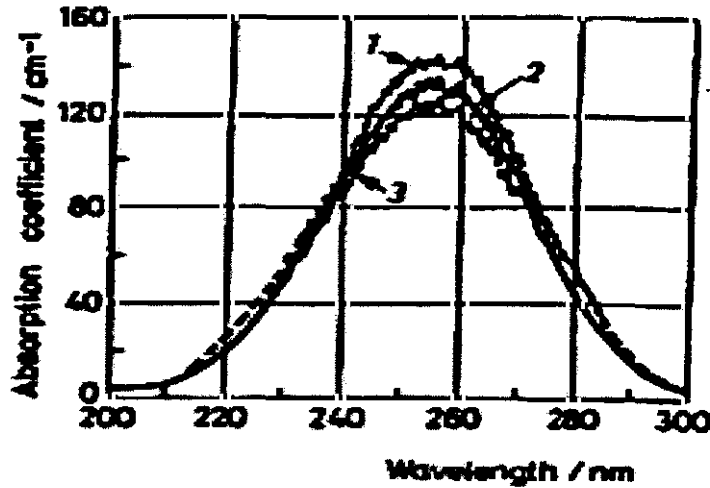


Fig. A.2. Coeficiente de absorción del ozono en la región de 2000-3000 Å.

En longitudes de onda entre 3000 Å y 3500 Å, tenemos la denominada banda de Huggins, en la que encontramos de forma alternativa, y en intervalos muy pequeños de longitud de onda, coeficientes de absorción máximos y mínimos tal y como se muestra en la figura A.3. (pequeños picos). Por ejemplo, α_λ difiere en un factor de 2 entre 3226 y 3239 Å, y en un factor de 3.5 entre 3372 y 3391 Å. Estas bandas son muy útiles, por tanto, para la observación del ozono, y son utilizadas por los espectrofotómetros Brewer y Dobson para la medida de ozono total en columna.

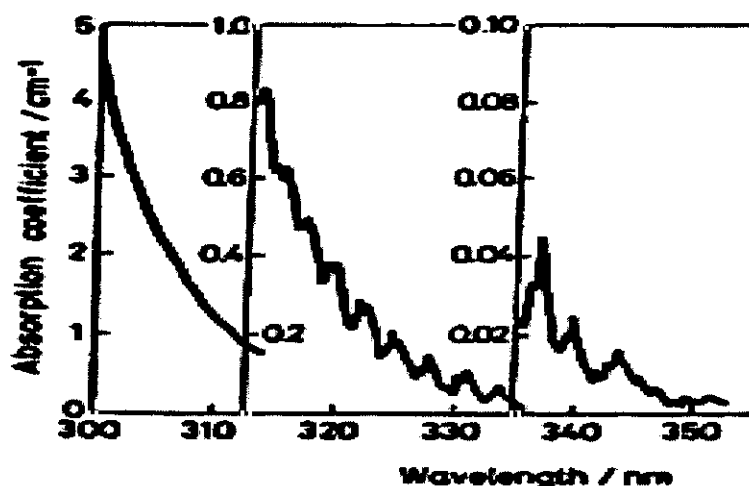


Fig. A.3. Coeficiente de absorción del ozono en la región de 3000-3500 Å.

La dependencia con la temperatura del coeficiente de absorción α_λ , es una característica muy interesante. A longitudes de onda pequeñas, α_λ decrece muy poco si pasamos, de 18 a -44°C , por ejemplo, pero en cambio en la banda de Huggings, esta variación es mucho mayor. Por otro lado, las reducciones mayores del coeficiente de absorción a bajas temperaturas, se producen en aquellas regiones del espectro con un mínimo de coeficiente de absorción α_λ' comparadas con las que se producen en aquellas regiones con un máximo de coeficiente de absorción α_λ'' . El cociente $(\alpha_\lambda'' / \alpha_\lambda')$ se incrementa con la disminución de la temperatura; a temperaturas más altas, el número de colisiones intermoleculares y las velocidades de las moléculas aumentan, por lo que las líneas individuales de absorción que constituyen las bandas de absorción, se ensanchan ocupando regiones situadas entre bandas estrechas, con lo que aumenta α_λ' . Esta propiedad de la banda de Huggins fue utilizada por E. y A. Vassy (1939) para determinar la temperatura de la capa de ozono.

El hecho de que se observen temperaturas más altas entre 40 y 60 km de altura que en la superficie de la tierra sobre el ecuador, es debido a la absorción de la radiación ultravioleta por parte del ozono.

Entre 4000 Å y 7500 Å encontramos la banda de Chappuis, en la que cabe destacar la relativamente intensa absorción del ozono en torno a los 6000 Å (Fig.A.4.).

El ozono posee una serie de bandas de absorción de vibración-rotación en el infrarrojo. Se pueden encontrar fuertes bandas de absorción en 4750, 9570 y 14200 Å y bandas de absorción más débiles en 3280, 3570 y 5750 Å.

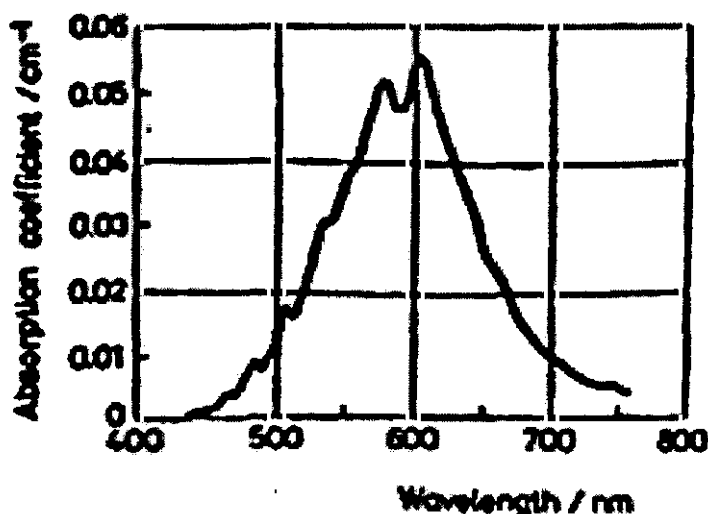


Fig. A.4. Coeficiente de absorción del ozono en la región de 4000-8000 Å.

También existen una serie de bandas de absorción relativamente débiles en la región del rojo y del infrarrojo cercano del espectro, en 7110, 7155, 7490, 7795, 8170, 8570, 8920, 9015, 9460 y 9600 Å. Existe una banda de absorción muy estrecha, pero de fuerte absorción, que es de especial interés, y que se encuentra situada en el infrarrojo lejano, en 9570 Å, ya que en esta parte del espectro el vapor de agua es prácticamente transparente y por lo tanto, el ozono puede absorber una cantidad apreciable de calor radiado por la superficie de la tierra en esta banda. A su vez, el ozono emite en esta longitud de onda hacia arriba, al espacio exterior, y hacia abajo, a la baja estratosfera, calentándola. Por el contrario, es muy difícil separar la absorción del ozono de las fuertes absorciones ejercidas por el vapor de agua y el dióxido de carbono en 1380 y 1440 Å.

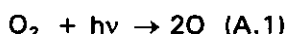
El índice de refracción del ozono gaseoso a 273 K es de $n=1.0533$, 1.020 y 1.0502 para longitudes de onda de 4800, 5460 y 6710 Å, respectivamente (Horváth et al., 1985). El ozono gaseoso es incoloro aunque se puede observar un tono azulado cuando las cantidades de este gas representan entre un 15% y un 20% de la masa total del aire. Este hecho está asociado con una débil absorción en la parte naranja del espectro en la banda de Chappuis, con un máximo en 6010 Å. En la atmósfera, la coloración debida al ozono se observa en el borde gris-azulado de la sombra de tierra que se proyecta en la atmósfera, por ejemplo en el Este después de la puesta de sol; esto es debido a que los rayos de sol atraviesan en esos momentos un camino óptico bastante largo a través de la capa de ozono, permitiendo que la absorción en la banda de Chappuis sea perceptible a simple vista.

3. Propiedades químicas.

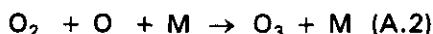
Los esquemas de los ciclos de producción y destrucción del ozono en la troposfera y la estratosfera son completamente diferentes, debido a la diferente composición del aire en ambas regiones atmosféricas, y a la diferente distribución de la radiación espectral solar que llega a ambas regiones.

Reacciones químicas en la estratosfera.

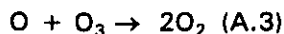
El ozono se forma principalmente en la estratosfera por fotodisociación del oxígeno molecular en las bandas de Herzberg (1950-2600 Å) y en las bandas de Schumann-Runge (1700-1950 Å) (*Chapman, 1930*). La fotodisociación de moléculas de oxígeno produce átomos de oxígeno libres:



Los átomos de oxígeno se unen rápidamente a las moléculas de oxígeno que son muy abundantes, produciendo el ozono:



En el esquema de Chapman, la destrucción del ozono (es decir su conversión de nuevo en moléculas de oxígeno), se produce mediante la reacción:



Sin embargo, la reacción (A.3) es demasiado lenta como para que pueda explicar la cantidad de ozono estratosférico observada. *Hampson (1964)* y *Hunt (1966)*, sugirieron que los mecanismos de destrucción de ozono se llevan a cabo mediante una secuencia de reacciones catalíticas en las que intervienen los radicales OH y HO₂, que se podrían resumir en las siguientes:



de tal manera que de forma neta tendríamos:

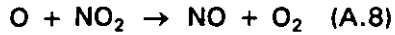


Estas últimas reacciones, que tienen lugar principalmente en la baja estratosfera, son aun relativamente lentas como para que puedan explicar los mecanismos de destrucción de ozono, por lo que *Crutzen (1970)* sugirió unas reacciones análogas a las anteriores pero en las que participaban los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂, proporcionando de esta manera unos mecanismos de destrucción de ozono relativamente rápidos que podían explicar la cantidad de ozono estratosférico observada:

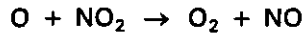
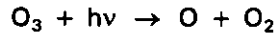


Como se puede apreciar, estas reacciones no afectan a la suma $NO_x = NO + NO_2$.

Los óxidos de nitrógeno en niveles estratosféricos tienen gran importancia también por la competencia existente entre el O_3 y el NO_2 , para reaccionar con los átomos de oxígeno:



y por el hecho de que la reacción (A.8) es mucho más rápida que la (A.9). La reacción (A.8) es la predominante incluso aunque las concentraciones de NO_2 sean dos órdenes de magnitud menores que las correspondientes al O_3 , llevándonos a la secuencia de reacciones siguiente:



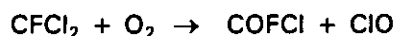
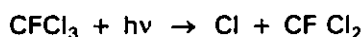
De este modo los NO_x no se consumen, mientras que el O_3 es destruido.

Desde hace aproximadamente diez años, los clorofluorcarbonos, más conocidos como CFCs y los halocarbonos en general, están adquiriendo una gran importancia, ya que son los responsables de una destrucción adicional del ozono en niveles estratosféricos, lo que está produciendo un deterioro significativo y gradual de la capa de ozono en regiones polares, sobre todo en la Antártida durante la primavera, debido a las peculiares condiciones meteorológicas que concurren allí en esa época del año, y durante los últimos años también en latitudes medias en todo el globo.

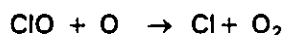
Los CFCs son productos sintetizados por el hombre y no existen de forma natural en la atmósfera. Estos compuestos son utilizados en diversos y numerosos procesos industriales en la actualidad, y principalmente son utilizados como propelentes en "sprays", refrigerantes, envases y en materiales de aislamiento. Se decidió su utilización por ser precisamente inertes, estables y no contaminantes. Si bien esto es cierto cuando estos componentes se encuentran en la troposfera, el panorama cambia radicalmente cuando son transportados por la circulación atmosférica a niveles estratosféricos donde las moléculas se rompen por la acción de la radiación ultravioleta. El impacto que producen estos compuestos sobre el ozono es realmente importante, ya que la vida media de gran parte de los mismos es de cientos de años.

Los compuestos que constituyen las fuentes más importantes de compuestos clorados son: el cloruro de metilo (CH_3Cl), CFC-11 (CCl_3F), CFC-12 (CCl_2F_2), CFC-13 ($CClF_3$), el tetracloro de carbono (CCl_4) y el metilcloroformo (CH_3CCl_3). De todos estos compuestos, el único que tiene un origen natural es el cloruro de metilo.

Estos compuestos son fotodisociados por radiación de longitudes de onda por debajo de 2300 Å, aunque la absorción y fotodisociación es mucho más efectiva en la región de 1700 a 1900 Å. La fotólisis de los halocarbonos produce la liberación de átomos de cloro y de ClO, siguiendo un esquema similar al siguiente:



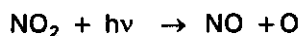
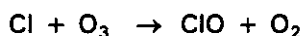
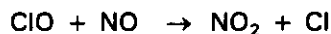
La interacción con el ozono es inmediata mediante el ciclo catalítico siguiente:



Obteniendo como reacción neta

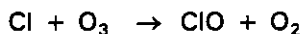
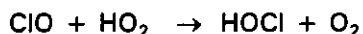


Por otro lado, los sistemas Cl_x y NO_x están acoplados mediante las reacciones siguientes:



En esta secuencia, el ozono es reconstituido sin pérdida neta del mismo.

Existe también una interacción entre los compuestos clorados y los de la familia del HO_x , de tal modo que el ClO reacciona con el HO_2 siguiendo la secuencia de reacciones siguiente:



Obteniendo la reacción neta,



que significa, de nuevo, un proceso de destrucción neta de ozono.

Existen múltiples interacciones entre las familias de los NO_x , HO_x , compuestos clorados y el ozono, entre las que predominan ligeramente aquellas que implican una destrucción neta de ozono.

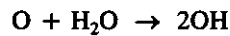
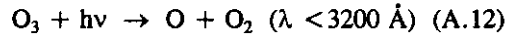
Reacciones químicas en la Troposfera libre.

A diferencia de lo que sucede en la estratosfera, las reacciones básicas que implican la fotodisociación del O₂ por la radiación ultravioleta (reacciones A.1 y A.2), no tienen apenas importancia en la troposfera libre por dos razones fundamentales:

1.- la radiación de onda corta (por debajo de 2420 Å) necesaria para que se produzca la fotodisociación del oxígeno, apenas llega a la troposfera, por lo que la concentración de átomos de oxígeno es muy pequeña en la troposfera.

2.- dado que existe una concentración mucho mayor de O₂ y N₂ en la troposfera (moléculas de gran estabilidad en la troposfera), la recombinación del átomo de oxígeno para dar de nuevo O₃, es mucho más probable.

Esta secuencia de reacciones "improductivas" desde el punto de vista del O₃, se puede romper con la presencia de una molécula no neutra como es el caso del H₂O, teniendo en este caso:



Obteniendo la reacción neta siguiente:



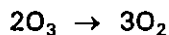
En esta serie de reacciones se han producido dos radicales OH y una destrucción neta de ozono troposférico. Además, el radical OH puede a su vez reaccionar con el O₃ de la manera siguiente:



y



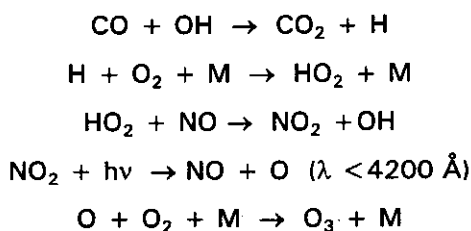
Obteniendo la reacción neta siguiente:



Fishman y Crutzen (1977) estimaron que aproximadamente la mitad del ozono que entra en la troposfera proveniente de la estratosfera es destruido por las reacciones fotoquímicas mostradas, antes de alcanzar el suelo. Sin embargo, en realidad, el radical OH puede con mayor probabilidad, reaccionar con CO o con CH₄ antes de que lo haga con O₃ (*Chameides y Tan, 1981*). De hecho, la reacción con el radical OH es el primer mecanismo de destrucción de CO y CH₄ y de otros gases traza encontrados en la troposfera, y es precisamente la oxidación por OH de estos gases traza troposféricos, la que eventualmente puede provocar una producción in-situ de ozono troposférico.

Las secuencias de reacción más importantes que pueden conducir a una producción fotoquímica de ozono troposférico son las siguientes (*Liu et al., 1980; Logan et al., 1981*):

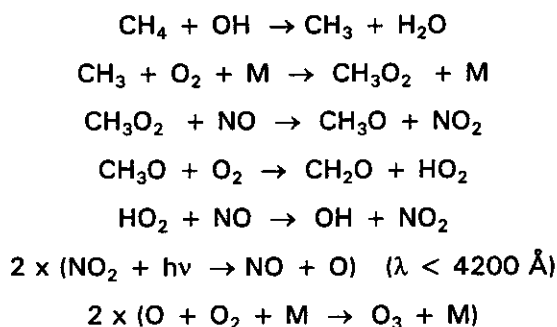
1. La oxidación de CO vía OH:



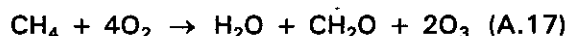
que nos conduce a la siguiente reacción neta:



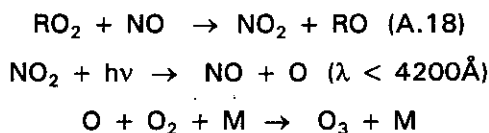
2. La oxidación de CH_4 vía OH:



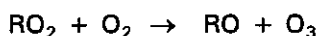
Este conjunto de reacciones nos lleva a la reacción neta:



La clave para la producción de ozono a través de cualquiera de estas secuencias de oxidación, como se puede desprender de las mismas, se encuentra en la disponibilidad o no de óxido nítrico (NO), en la concentración necesaria. En determinadas regiones con altos contenidos de NO y de hidrocarburos no-metánicos (HCNM), cabe esperar altas concentraciones de ozono. Los HCNM juegan un papel muy importante en los procesos de producción de ozono (*Fishman et al., 1979*), ya que sus concentraciones a nivel mundial están aumentando en los últimos años debido al incremento de las actividades industriales. Los HCNM reaccionan mucho más rápido con especies oxidantes tales como el OH, produciendo varios radicales peróxido (análogos al HO_2 y al CH_3O_2) que lo hacen el CO y CH_4 . La clave de la formación de O_3 se encuentra en la conversión de NO y NO_2 por una de estas reacciones:



Obteniendo la reacción neta de producción de ozono:



donde RO₂ y RO representan radicales de alto orden.

Resumiendo, si el NO puede ser convertido en NO₂ sin que intervenga el O₃, el resultado neto puede ser la producción fotoquímica de ozono troposférico. Este proceso se puede dar tanto en la capa de mezcla contaminada, generalmente sobre regiones continentales en las que existe una moderada o gran densidad de población y actividad industrial, como en determinadas regiones de la troposfera libre donde existan concentraciones suficientemente altas de NO_x.

Apéndice B

Unidades empleadas en el estudio del Ozono.

Cálculos básicos.

"Lo superfluo es algo muy necesario".
Voltaire (1694-1778)

Las unidades utilizadas en la investigación del ozono son numerosas dado que su concentración varía notablemente de unos lugares a otros (en estaciones remotas a nivel del suelo, en niveles estratosféricos, en zonas urbanas contaminadas, etc.). En ocasiones, este hecho produce cierta confusión y algunos problemas cuando queremos comparar resultados expresados en unidades diferentes, que son obtenidos generalmente, por instrumentos distintos o en distintas regiones atmosféricas. También se da la circunstancia de que los diversos equipos de investigación suelen utilizar unas unidades u otras, según la formación académica de sus miembros: químicos o físicos especialistas en ozono estratosférico o troposférico, instrumentistas, modelistas, ingenieros, especialistas en contaminación ambiental, etc.

Por otro lado, en la literatura del ozono es normal encontrar cómo el mismo concepto ("densidad de ozono", por ejemplo), es definido de forma diferente, mientras que a veces, términos idénticos (como por ejemplo, "concentración de ozono") son usados por distintos autores para expresar conceptos completamente diferentes.

Por todas estas razones se ha decidido presentar un resumen con las unidades más importantes utilizadas en la medida del ozono, incluyendo las relaciones existentes entre las mismas.

Existe una serie de conceptos básicos que conviene aclarar antes de definir las diferentes unidades en las que se suele expresar el ozono, y estos son los que se relacionan a continuación.

Siendo M el peso molecular medio del aire 28.97 g/mol y M_j el peso molecular del compuesto considerado, definimos:

1. La razón molar (o razón de volumen): número de moles del compuesto por mol de aire.
2. La razón de masa: masa del compuesto por unidad de masa del aire.
3. La concentración másica: masa del compuesto por unidad de volumen.

4. La concentración: número de moles del compuesto por unidad de volumen.

1 y 2 son independientes de la situación termodinámica del aire, es decir, no cambian aunque la parcela se desplace a otro nivel en la atmósfera.

$$(2) = (1) \frac{M_j}{M}$$

$$(3) = (2) \rho_a$$

$$(4) = \frac{(3)}{M_j}$$

siendo ρ_a la densidad del aire que es igual a 1.293 kg m^{-3} .

4. Unidades empleadas en ozono superficial.

Las unidades que se suelen emplear en la medida del ozono superficial son las siguientes:

1. Razón de mezcla (de ozono): Partes por millón (10^6), ppm; partes por billón (10^9), ppb; partes por trillón (10^{12}), ppt, en masa o en volumen, que se indican con el índice m o v, respectivamente.

Estas unidades son las que generalmente se utilizan en los componentes químicos atmosféricos en fase gaseosa, como ocurre con el ozono. A lo largo de todo este trabajo nos referiremos siempre a ppmv, ppbv o pptv, es decir, en volumen.

El número de moléculas (o moles) es proporcional a sus volúmenes, de acuerdo a la ecuación de un gas ideal:

$$PV = nRT \quad (\text{B.1})$$

por lo que estas unidades expresan el número de moléculas del componente atmosférico en 10^6 (ppmv), 10^9 (ppbv) ó 10^{12} (pptv) moléculas de aire. Téngase en cuenta que las ppbv se refieren al "billón americano" (10^9).

Estas unidades son las que generalmente se emplean en las medidas de ozono superficial y en la de los perfiles verticales de ozono en la troposfera, ya que con ellas no hay que tener en cuenta la presión barométrica que se registra a diferentes alturas, por lo que las medidas registradas en diferentes niveles de la atmósfera, pueden ser comparadas directamente.

2. Densidad molecular: Número de moléculas por cm^3 (molec/ cm^3).

Se utiliza normalmente cuando se habla de concentraciones muy bajas, como por ejemplo sucede con los radicales OH, para los que las concentraciones son menores de 1 ppt. En el caso del ozono suele ser

utilizada para medidas en laboratorio o en perfiles verticales de ozono, generalmente por grupos de investigación integrados por químicos. Esta unidad se emplea también de forma tradicional, en los perfiles verticales realizados mediante el método de inversión Umkehr, y por algunos investigadores que trabajan con ozonosondeos en la estratosfera.

La relación entre ppbv y número de moléculas por cm^3 la encontramos a través de la ecuación de los gases ideales (B.1). El número de moléculas por cm^3 en el aire a 1 atm de presión y a 0°C (273 K) es:

$$\begin{aligned}\frac{n}{V} &= \frac{P}{RT} = \frac{1 \text{ atm}}{0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} 273 \text{ K}} = 0.0446 \frac{\text{moles}}{\text{L}} = \\ &= 0.0446 \frac{\text{moles}}{\text{L}} 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{cm}^3} 6.02 \cdot 10^{23} \frac{\text{molec}}{\text{mol}} = \\ &= 2.6872 \cdot 10^9 \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3}\end{aligned}$$

donde el número de Avogadro es $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$.

Como ppm indica el número de moléculas de un componente determinado por 10^6 moléculas de aire, tendremos que:

$$\text{ppm} = 2.69 \cdot 10^9 \cdot 10^{-6} = 2.69 \cdot 10^{13} \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3}$$

a 0°C y a 1 atm de presión.

3. Densidad parcial (del ozono) (ρ_3): Microgramos por gramo ($\mu\text{g/g}$) y microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g/m}^3$).

Esta unidad se utiliza cuando las concentraciones de contaminante son elevadas o cuando se trata de contaminantes en fase sólida. En el caso concreto del ozono, es utilizada tradicionalmente por ingenieros y por técnicos en medioambiente que gestionan medidas procedentes de estaciones de contaminación de tipo urbano o rural.

Teniendo en cuenta que el peso molecular del ozono es 48 g/mol y que el peso molecular del ozono es de 28.97 g/mol, tenemos que:

$$\frac{M_{O_3}}{M_{\text{aire}}} = \frac{48}{28.97} = 1.657 \frac{\text{g}_{O_3}}{\text{g}_{\text{air}}}$$

por lo tanto:

$$ppm = 10^{-6} \text{ } 1.657 \text{ g}_{\text{O}_3} / \text{g}_{\text{aire}} = 1.657 \text{ } \mu\text{g}_{\text{O}_3} / \text{g}_{\text{aire}}$$

Para pasar a $\mu\text{gr}_{\text{O}_3} / \text{m}^3$ no tenemos mas que multiplicar por la densidad del aire ($\rho_{\text{aire}} = 1.293 \text{ kg/m}^3$), obteniéndose:

$$1\text{ppmv} = 2140 \text{ } \mu\text{g}_{\text{O}_3} / \text{m}^3$$

siendo la constante universal de los gases $R = 83.1456 \text{ } 10^6 \text{ erg g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, la constante de cualquier gas será :

$$R_{\text{gas}} = \frac{R}{M_{\text{gas}}}$$

por lo tanto:

Como para el ozono: $R_3 = 1.7322 \text{ } 10^6 \text{ erg g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, y para el aire: $R_a = 2.8704 \text{ } 10^6 \text{ erg g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, la densidad de ozono, vendrá dada por:

$$\rho_3 = \frac{P_3}{R_3 T} = \frac{P_3}{1.7322 \text{ } 10^{-3} T} \quad (\text{B.2})$$

donde P_3 está expresada en nb, ρ_3 en $\mu\text{g m}^{-3}$, y T en K.

4. Presión parcial (del ozono) (p_3): nanobar (nb) y milipascal (mPa).

Estas unidades son utilizadas generalmente para expresar las concentraciones de ozono en los perfiles verticales realizados mediante ozonosondeo. Para perfiles verticales troposféricos generalmente se suelen pasar a ppbv, aunque en la adquisición inicial se expresen en nb o mPa (1 mPa = 10 nb). También suelen ser utilizadas para expresar las medidas de ozono superficial de estaciones en tierra (como por ejemplo en las estaciones de la red estadounidense de la NOAA), pero no son muy útiles cuando las medidas se quieren comparar con las de otras estaciones, ya que al tratarse de medidas absolutas, es necesario conocer la presión al nivel de la estación.

Para pasar de presión parcial a ppbv, basta con dividir la presión parcial de ozono (que denotaremos por P_3) por la presión ambiental (P), teniendo:

$$\text{ppm} = \frac{P_3(\text{nb})}{P(\text{hPa})} = 10^{-6} \frac{P_3(\text{hPa})}{P(\text{hPa})} = 10^3 \text{ ppb}$$

A nivel del mar, $P \approx 1000 \text{ hPa}$, por lo que a este nivel, $1\text{ppbv} \approx 1\text{nb}$.

La relación entre todas las unidades anteriores sería la siguiente:

$$1 \text{ ppbv} = 10^3 P_3 (\text{nb}) / P(\text{hPa}) = 2.140 \mu\text{gm}^{-3} = 1.657 \mu\text{g kg}^{-1} = \\ = 2.69 \cdot 10^{10} \text{ molec cm}^{-3}. \quad (\text{B.3})$$

5. Razón de mezcla (de ozono) (r_3): g g^{-1} (adimensional)).

La razón de mezcla del ozono (otra de las unidades en la que se suele expresar el ozono en los perfiles verticales) viene dada por (Khrdian, 1973):

$$r_3 (\text{g / g}) = \frac{\rho_3}{\rho_a} = \frac{P_3 (\text{nb}) R_a T}{P (\text{hPa}) R_3 T} = 1.6571 \frac{P_3}{P} \quad (\text{B.4})$$

Así pues, tenemos que un perfil vertical de ozono puede expresarse con las unidades correspondientes a P_3 , ρ_3 y r_3 de forma muy diferente. El aspecto de las curvas P_3 y ρ_3 es similar, alcanzando ambas el máximo a la misma altura (entre 20 y 27 km dependiendo del lugar). En cambio la curva correspondiente a r_3 (similar a la expresada en ppbv o ppmv) sigue aumentando por encima de los máximos de P_3 y ρ_3 debido al rápido decrecimiento de la presión p .

En movimientos verticales de aire (sin mezcla turbulenta y a alturas donde los procesos fotoquímicos son muy lentos), r_3 no cambia. En cambio ρ_3 se incrementa cuando ocurren descensos de masas de aire y decrece cuando hay ascensos. Como vemos, la utilización de una u otra magnitud con sus correspondientes unidades, será más o menos conveniente dependiendo de lo que se pretenda analizar.

Como podemos observar en la Fig.B.1., las curvas de presión parcial (nb) y la de densidad de ozono ($\mu\text{g cm}^{-3}$), son muy parecidas. En ocasiones, los términos "presión parcial de ozono" y "densidad de ozono" son reemplazados por la expresión "concentración de ozono". Tal sustitución, si bien se suele realizar cuando se quiere explicar los resultados a profanos ya que el último término es más conocido, produce sin embargo frecuentes malentendidos y confusiones en ambientes técnicos y científicos. Sin embargo, a "este mal" ni siquiera escapan eminentes investigadores en el campo del ozono como Dütsch y Brewer, que solían hacer tales sustituciones de términos.

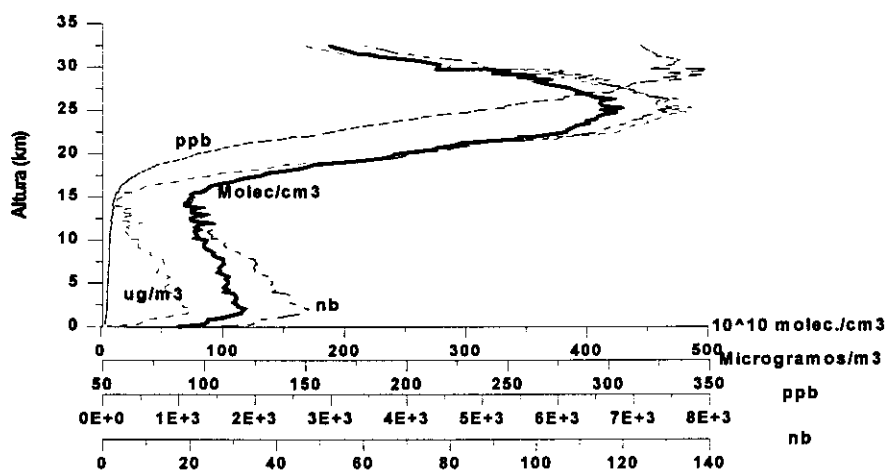


Fig. B.1. Perfil vertical de ozono en Tenerife (verano) expresado en diferentes unidades: Razón de mezcla (ppbv), presión parcial (nb), densidad parcial ($\mu\text{g m}^{-3}$) y en densidad molecular (número de moléculas por cm^3).

El termino "concentración de ozono" que es utilizado muy frecuentemente, en realidad se corresponde con el de "razón de mezcla". A lo largo de este trabajo se utilizarán ambas expresiones indistintamente.

6. Unidad Dobson (UD) y mili-atmósfera centímetro (m-atm-cm).

La cantidad de ozono total en columna se suele expresar en términos del espesor geométrico (en centímetros) que tendría una capa de ozono integrada desde el suelo hasta el límite exterior de la atmósfera en condiciones normales de presión y temperatura. Al espesor 10^{-3} cm se le denomina Unidad Dobson (UD) o mili-atmósfera-centímetro (m-atm-cm) (Khrigian, 1973).

$$1 \text{ UD} = 1 \text{ m-atm-cm} = 10^{-3} \text{ cm (cond. normales)} = \\ = 2.687 \cdot 10^{16} \text{ molec.m}^{-2} = 21415 \mu\text{gm}^{-2}. \quad (\text{B.5})$$

La cantidad total de ozono atmosférico X, es decir el integrado desde el suelo hasta el límite de la atmósfera, vendrá dado por la expresión:

$$X = \frac{1}{\rho_{3cn}} \int_0^{\infty} \rho_3 dz \quad (\text{B.6})$$

Siendo $\rho_{3cn} = 2.1415 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, la densidad del ozono en condiciones normales de presión y temperatura. Realizando un análisis dimensional de la ecuación B.6, podemos comprobar que las unidades son de longitud (cm).

Si integramos entre dos alturas z_1 y z_2 determinadas, tendremos:

$$x_{1,2} = \frac{1}{\rho_{3cn}} \int_{z_1}^{z_2} \rho_3 dz = \frac{-1}{\rho_{3cn}} \int_{p_1}^{p_2} \frac{\rho_3}{p} dp$$

Si tenemos en cuenta B.4, tendremos:

$$x_{1,2} = \frac{-1.6571}{2.1415 \cdot 10^{-3} \text{ gr cm}^{-3} \cdot 980 \text{ cm s}^{-2}} \int_{p_1}^{p_2} p_3 d(\ln p) \quad (\text{B.7})$$

Godson (1962) diseñó el denominado "ozonograma" con el fin de representar gráficamente la distribución vertical de ozono. Los valores de p_3 son representados sobre el eje de abscisas y los del $\log p$ en el eje de ordenadas. En primera aproximación tenemos que $\log (p/p_0) \approx z$, por lo que la ordenada del ozonograma es proporcional a la altitud. La distribución vertical de la presión parcial de ozono que se obtiene de este diagrama tiene una curiosa propiedad: de acuerdo a la ecuación (B.7), el área comprendida entre el eje de ordenadas y los niveles p_1 y p_2 , es decir, la integral de p_3 respecto a $d(\ln p)$ dentro de estos límites, es proporcional a $X_{1,2}$ que es la cantidad de ozono en esa capa. Por otro lado, el área limitada por la curva correspondiente a p_3 es proporcional a la cantidad de ozono total X (ecuación B.6) en unidades Dobson.

Por tanto, la integral que figura en la ecuación B.7, en la práctica se resuelve mediante el sumatorio:

$$\sum_{i=1}^n 0.5 (P_{3i-1} + P_{3i}) \ln \left(\frac{P_{i-1}}{P_i} \right) \quad (\text{B.8})$$

donde n es el número de niveles de un perfil vertical de ozono, P_{3i-1} y P_{3i} son las presiones parciales de ozono en los niveles $i-1$ e i respectivamente, y P_{i-1} y P_i son las presiones ambiente en los mismos niveles. Dado que la resolución vertical del ozonosondeo es de 100 m, el error cometido al realizar la integral de este modo, es despreciable.

Referencias

- Abia, I., I. Levin, E. Cuevas, *Carbon Dioxide Measurements at Global Atmospheric Watch Izaña Station*, The Global Carbon Cycle and its Perturbation by Man and Climate: Part II. ECC Project Report, 1994.
- Abia, I., I. Levin, *Carbon Dioxide Measurements at Global Atmospheric Watch Izaña Station*, The Global Carbon Cycle and its Perturbation by Man and Climate: Part II. ECC Project Report, 1995.
- Abia, I., R. Ramos, P. Carretero, *Medidas de Dióxido de Carbono en la Estación VAM de Izaña*, Nota Técnica interna del Obs. de Izaña (Enviada a publicación como Nota Técnica interna del INM), 1995.
- Aldaz, L., *Flux Measurements of Atmospheric Ozone Over Land and Water*, J. Geophys. Res., 74, 6943-6946, 1969.
- Allam, R.J., A.F. Tuck, *Transport of Water Vapor in a Stratosphere-Troposphere General Circulation Model 2, Trajectories*, Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 110, 357-392, 1984.
- Andreae, M.O., A. Chapuis, B. Cros, J. Fontan, G. Helas, C. Justice, Y.J. Kaufman, A. Minga, D. Nganga, *Ozone and Aitken Nuclei Over Equatorial Africa: Airborne Observations During DECAFE 88*, J. Geophys. Res., 97, D6, 6137-6148, 1992.
- Anfossi, D., S. Sandroni, S. Viarengo, *Tropospheric Ozone in the Nineteenth Century: The Moncalieri Series*, J. Geophys. Research, 96, 17349-17352, 1991.
- Arimoto, R., R.A. Duce, D.L. Savoie, J.M. Prospero, *Trace Elements in the Aerosol Particles from Bermuda and Barbados: Concentrations, Sources and Relationships to Aerosol Sulfate*, J. Atmos. Chem., 14, 439-457, 1992.
- Arimoto, R., R.A. Duce, B.J. Ray, W.G. Ellis Jr., J.D. Cullen, J.T. Merrill, *Trace Elements in the Atmosphere Over the North Atlantic*, J. Geophys. Res., 100, D1, 1199-1213, 1995.
- Bazhanov, V., *Modern Investigations of Atmospheric Ozone Over the Ocean*, Hydrometeorology Publishers, Moscow, 1992.
- Bazhanov, V., *Surface Ozone at Mount Åreskutan: Connection with Ozone in the Free Troposphere*, Institute of Applied Environmental Research, Report No. 25, Stockholm University, 1994.
- Beekmann, M., G. Ancellet, G. Mégie, *Climatology of Tropospheric Ozone in Southern Europe and its Relation to Potential Vorticity*, J. Geophys. Res., Vol. 99, 12841-12853, 1994.
- Beekmann, M., G. Ancellet, D. Martin, C. Abonnel, G. Duverneuil, F. Eideliman, P. Bessemoulin, N. Fritz, E. Gizard, *Intercomparison of Tropospheric Ozone Profiles Obtained By Electrochemical Sondes, a Ground Based Lidar and an Airborne UV-Photometer*, Atmos. Environ., 29, 9, 1027-1042, 1995.
- Bergametti, G., L. Gomes, G. Coude-Gaussen, P. Rognon, M-N. Le Coustumer, *African Dust Observed Over Canary Islands: Source-Regions Identification and*

- Transport Pattern for Some Summer Situations*, J. Geophys. Res., 94, D12, 14855-14864, 1989.
- Bhandari, N., D. Lal, Rama, *Stratospheric Circulation Studies Based on Natural and Artificial Radioactive Tracers Elements*, Tellus, 18, 391-405, 1966.
- Bhandari, N., D. Lal, Rama, *Vertical Structure of the Troposphere as Revealed by Radioactive Tracer Studies*, J. Geophys. Res., 75, 2974-2980, 1970.
- Blake, N. J., D.R Blake, D.F Hurst, T.W. Smith Jr., W.J. Whipple, T.Y. Chen, I.S.A Isaksen, F.S Rowland, *Summertime Measurements of Selected Nonmethane Hydrocarbons in the Arctic and Subarctic During the 1988 Arctic Boundary Layer Experiment (ABLE-3A)*, AGU Fall Meeting, 1991.
- Brewer, A.W., J.R. Milford, *The Oxford-Kew Ozone Sonde*, Proc. R. Soc. London Ser., A256, 470, 1960.
- Brewer, A.W., *A Replacement for the Dobson Spectrophotometer ?*, Pure Appl. Geophys., 106, 919-927, 1973.
- Brost, R.A., J. Feichter, M. Heimann, *Three-Dimensional Simulation of ^7Be in a Global Climate Model*, J. Geophys. Res., Vol 96, D12, 22423-22445, 1991.
- Bojkov, R.D., *Surface Ozone During the Second Half of the Nineteenth Century*, J. Climate and Appl. Meteorol., 25, 342-352, 1986.
- Bojkov, R.D., V.E. Fioletov, A.M. Shalamjansky, *Total Ozone Changes Over Eurasia Since 1973 Based on Reevaluated Filter Ozonometer Data*, J. Geophys. Res., 99, D11, 22985-22999, 1994.
- Bojkov, R.D., V.E. Fioletov, *Total Ozone Variations in the Tropical Belt: An Application for Quality of Ground Based Measurements*, Meteorol. Atmos. Phys., 1995 (en prensa).
- Castro, V.V., *Metales en el Aerosol Sólido Recogido en la Estación BAPMoN-Izaña, Tenerife*, Tesis Doctoral, Dpto. de Química Analítica Bromatología y Toxicología, Universidad de La Laguna, Tenerife, 1994.
- Catalá, J., M.D. Tejera, E. Zurita, *Note on Ozone, Carbon Monoxide and Particulate Matter Concentrations*, Air Quality Meteor. and Atmospheric Ozone, ASTM, STP 653, America Society for Testing and Materials, 555-562, 1978.
- Cauer, H., *Bestimmung des Gesamtoxydationswertes des Nitrüts, des Ozons und des Gesamtchlorgehalts Rohrer und Vergifteter Luft*, Z. Anal. Chemie, 103, 385-416, 1935.
- Chameides, W.L., J.C.G. Walker, *A Photochemical Theory of Tropospheric Ozone*, J. Geophys. Res., 78, 8751-8760, 1973.
- Chameides, W.L., A. Tan, *The Two-Dimensional Diagnostic Model for OH: An Uncertainty Analysis*, J. Geophys. Res., 86, 5209-5224, 1981.
- Chameides, W.L., *The Role of Lightning in the Chemistry of the Atmosphere*, Studies in Geophysics: The Earth's Electrical Environment, National Academic Press, Washington DC, 70-77, 1986.

- Chapman, S., *A Theory of Upper Atmospheric Ozone*, R. Meteorol. Soc., Mem. 3, 103-125, 1930.
- Chatfield, R., H. Harrison, *Tropospheric Ozone 1: Evidence for Higher Background Values*, J. Geophys. Res., 82, 5965-5968, 1977.
- Chubachi, S., R. Kajiwara, *Recent Measurements of Antarctica Ozone Depletion*, Geophys. Res. Lett., 13, 1199-1201, 1986.
- Cicerone, R.J., *How has the Atmospheric Concentration of CO Changed ?*, The Changing Atmosphere, F.S. Rowland, I.S.A. Isaksen, Eds. Wiley-Interscience, 49-61, 1988.
- Claude, H., Hartmannsgruber, U. Köhler, *Measurements of Atmospheric Ozone Profiles Using the Brewer/Mast Sonde: Preparation, Procedure, Evaluation*, WMO/TD No.179, 1987.
- Cornú, A., *Sur le Limite Ultra-Violette du Spectre Solaire, d'après des Clichés Obtenus par M. le Dr. Simony au Sommet du Pic de Ténériffe*, Compt. Rend., Vol 111, 941-947, 1890.
- Coude-Gaussen, G., P. Rognon, G. Bergametti, L. Gomes, B. Strauss, J.M. Gros, M.N. Le Coustumer, *Saharan Dust on Fuerteventura Island (Canaries): Chemical and Mineralogical Characteristics, Air Mass Trajectories and Probable Sources*, J. Geophys. Res., 92, D8, 9753-9771, 1987.
- Cros, B., R. Delmas, D. Nganga, B. Clairac, J. Fontan, *Seasonal Trends of Ozone in Equatorial Africa: Experimental Evidence of Photochemical Formation*, J. Geophys. Res., 93, 8355-8366, 1988.
- Cros, B., D. Nganga, A. Minga, J. Fishman, V. Brackett, *Distribution of Tropospheric Ozone at Brazzaville, Congo, Determined from Ozone Sonde Measurements*, J. Geophys. Res., 97, D12, 12869-12875, 1992.
- Crutzen, P.J., *The Influence of Nitrogen Oxides on the Atmospheric Content*, R. Meteorol. Soc. Q. J., 96, 320-325, 1970.
- Crutzen, P.J., *A discussion of the Chemistry of Some Minor Constituents in the Stratosphere and Troposphere*, Pure Appl. Geophys., 106-108, 1385-1399, 1973.
- Crutzen, P.J., *Photochemical Reactions Initiated by and Influencing Ozone in Unpolluted Tropospheric Air*, Tellus, 26, 47-57, 1974.
- Crutzen, P.J., *The Role of NO and NO₂ in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere*, Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 7, 443-472, 1979.
- Crutzen, P.J., A.C. Delany, J. Greeberg, P. Haagensohn, L. Heidt, R. Lueb, W. Pollock, W. Seiler, A. Wartburg, P. Zimmerman, *Tropospheric Chemical Measurements in Brazil during the Dry Season*, J. Atmos. Chem., 1984.
- Crutzen, P.J., A.C. Delany, J. Greeberg, P. Haagensohn, L. Heidt, R. Lueb, W. Pollock, W. Seiler, A. Wartburg, P. Zimmerman, *Tropospheric Chemical Composition Measurements in Brazil during the Dry Season*, J. Atmos. Chem., 2, 233-256, 1985.

- Crutzen, P.J., *Tropospheric Ozone: An Overview*, Tropospheric Ozone, I.S.A. Isaksen (Ed.), 3-32, D. Reidel, Hingham, 1988.
- Cuevas, E., A. Díaz, F. Martín, *Atmospheric Carbon Dioxide at Izaña BAPMoN Observatory, Canary Islands, 1984-90*, Proceedings del "19th NATO-CCMS International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application ", Creta (Grecia), 1991.
- Cuevas, E., A. Redondas, *Measurements of Total Ozone and Sulphur Dioxide with Brewer#33 at Izaña Observatory. A Contribution to the Global Atmospheric Watch*, Presentación oral en el "WMO Consultation on Operation of the BREWER Ozone Spectrophotometer", Virginia University, Charlottesville (USA), 1-3 Junio, 1992.
- Cuevas, E., M. Carretero, M.J. Blanco, *The Ozone Soundings Program at Izaña GAW Station: First Results*; WMO/GAW No.91, 21-24; WMO Region VI Conference on the Measurements and Modelling of Atmospheric Composition Changes including Pollution Transport; 4-8 Octubre, Sofia (Bulgaria), 1993.
- Cuevas, E., K. Lamb, A. Bais, *Total Ozone Contents derived by Different Instruments and Soundings*, Meteorological Publications No 27, Finnish Meteorological Institute, 105-119, Helsinki, 1994.
- Cuevas, E., A. García-Méndez, *Tropospheric ozone Over Subtropical and Mid-latitude North Atlantic Region*, Report to BOA EU project, 1995a.
- Cuevas, E., J. Manzano, J. Sancho, S. Afonso, *Winter and Summer Intensive Ozone Sounding Campaigns at Tenerife and Madrid Stations*, Abstract of Report to the 3rd BOA EU-Project Meeting, Paris, France, 20-21 Octubre, 1995b.
- Cuevas, E., A. García-Méndez, J. Prospero, J. Merrill, H. Levy-II, *Tropospheric Ozone Over the Eastern North-Atlantic Subtropical Region. Connections with Dynamic Processes*, enviado al J. Geophys. Res, 1995c.
- Cuevas, E., Gil, M., Alonso, L., Rodríguez, J., Real, F., *The Continental Effect on Total Ozone Distribution*, Poster at The International Conference on Ozone in the Lower Stratosphere, Halkidiki (Greece), 15-20 Mayo, 1995d.
- Cuevas, E., Gil, M., Alonso, L., Rodríguez, J., Real, F., *La Distribución Continental del Ozono Total. El Efecto GHOST (Global Hidden Ozone Structures from TOMS)*, VIII Asamblea de Geodesia y Geofísica, Madrid (Spain), 29 Mayo a 1 Junio, 1995e.
- Danielsen, E.F., *Trajectories: Isobaric, Isentropic and Actual*, J.of Meteor., Vol 18, 479-486, 1961.
- Danielsen, E.F., *Report on Project Springfield*, DASA 1517, Defense Atomic Support Agency, Washington D.C., 1964
- Danielsen, E.F., *Stratospheric-Tropospheric Exchange Based on Radio Activity, Ozone and Potential Vorticity*, J. Atmos. Sci., 25, 502-518, 1968.
- Danielsen, E.F., V.A. Mohnen, *Project DUSTSTORM report: Ozone Transport, in situ Measurements, and Meteorological analysis of Tropopause Folding*, J. Geophys. Res., 82(37):5867, 1977.

- Danielsen, E.F., R.S. Hipskind, *Stratospheric-Tropospheric Exchange at Polar Latitudes in Summer*, J. Geophys. Res., 85, 393-400, 1980.
- Delany, A.C., P. Haagenen, S. Walters, A.F. Wartburg, P.J. Crutzen, *Photochemically Produced Ozone in the Emission from Large-Scale Tropical Vegetation Fires*, J. Geophys. Res., 90, D1, 2425-2429, 1985.
- Derwent, R.G., H.N.M. Stewart, *Elevated Ozone Levels in the Air of Central London*, Nature, 241, 342-343, 1973.
- Deshler, W., *An Examination of the Extent of the Fire in the Grassland and Savanna of Africa Along the Southern Side of the Sahara*, Presentado en el "Ninth International Symposium on Remote Sensing in Environment, Environ. Res. Inst. Mich., Ann Arbor, 1974.
- Díaz, A.; J.C. Guerra, E. Cuevas, *Intercalibración entre el espectrofotómetro UV para la medida de ozono superficial Dasibi #1108 (Univ. de La Laguna) y el Dasibi#1008 (I.N.M.- Estación Base de Izaña)*, Rev. Acad. Canar. Cienc., III, No.2, 21-32, 1991.
- Dibb, J. E., R. W. Talbot, G.L. Gregory, *Beryllium 7 and Lead 210 in the Western Hemisphere Arctic Atmosphere: Observations From Three Recent Aircraft-Based Sampling Programs*, J. Geophys. Res., 97, D15, 16709-16715, 1992.
- Duce, R.A., R. Arimoto, B.J. Ray, C.K. Unni, P.J. Harder, *Atmospheric Trace Elements at Enewetak Atoll: 1, Concentrations, Sources, and Temporal Variability*, J. Geophys. Res., 88, 5321-5342, 1983.
- Dutkiewicz, V., L. Husain, *Determination of Stratospheric Ozone at Ground Level using ^7Be /ozone Ratios*, Geophys. Res. Lett., 6, 3, 171-174, 1979.
- Dutkiewicz, V., L. Husain, *Stratospheric and Tropospheric Components of ^7Be in Surface Air*, J. Geophys. Res., 93, 5783-5788, 1985.
- Dütsch, H.U., *Two Years of Regular Ozone Soundings over Boulder, Colorado*, NCAR Tech. Note No 10, USA, 1966.
- Dütsch, H.U., W. Züllig, CH. Ling, *Regular Observation at Thalwil, Switzerland and at Boulder, Colorado*, LAPETH-1, Laboratorium für Atmosphärenphysik ETH Zürich, Switzerland, 1970.
- Dütsch, H.U., *Vertical Ozone Distribution on a Global Scale*, Pure Appl. Geophys., 116, 511-529, 1978.
- Dütsch, H.U., *Vertical Ozone Distribution and Tropospheric Ozone*, Proc. of NATO Advanced Study Institute on Atmospheric Ozone: Its Variation and Human Influences, A.C. Aikin (Ed.) Report No. FAA-EE-80-20, U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration, Washington D.C., 7-30, 1980.
- Ehhalt, D.H., J.W. Drummond, *The Tropospheric Cycle of NO_x* , Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere, H.W. Georgii and W. Jaeschke, Eds., Reidel Dordrecht, Holland, 219-252, 1982.
- Ehhalt, D.H., F. Rohrer, A. Wahner, *Sources and Distribution of NO_x in the Upper Troposphere at Northern Mid-Latitudes*, J. Geophys. Res., Vol. 97, 3725-3738, 1992a.

- Ehhalt, D.H., F. Rohrer, A. Wahner, *The Atmospheric Distribution of NO, O₃, CO and CH₄ Above the North Atlantic Based on the STRAT0Z III Flight*, Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on "The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions", 23-28, 1992b.
- Elizaga, F., *Estudio del Viento en Izaña*, Nota técnica interna de la Sección de Climatología, Centro Meteorológico Zonal de S/C de Tenerife, 1988.
- Ertel, H., *Ein Neuer Hydrodynamischer Wirbelsatz*, Meteorol. Z., 59, 277-281, 1942.
- Fishman, J., P.J. Crutzen, *The Origin of Ozone in the Troposphere*, Nature, 274, 855-858, 1978.
- Fishman, J., S. Solomon, P.J. Crutzen, *Observational and Theoretical Evidence in Support of a Significant in-situ Photochemical Source of Tropospheric Ozone*, Tellus, 31, 432-446, 1979.
- Fishman, J., F.M. Vukovich, E.V. Browell, *The Photochemistry of Synoptic-Scale Ozone Synthesis: Implications for the Global Tropospheric Ozone Budget*, J. Atmos. Chem., 3, 299-320, 1985a.
- Fishman, J., *Ozone in the Troposphere*, Ozone in the Free Atmosphere, R. Whitten and S. Prasad (Ed.), 11-80, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1985b.
- Fishman, J., J.C. Larsen, *Distribution of Total Ozone and Stratospheric Ozone in the Tropics: Implications for the Distribution of Tropospheric Ozone*, J. Geophys. Res., 92, 6,627-6,634, 1987.
- Fishman, J., C.E. Watson, J.C. Larsen, J.A. Logan; *Distribution of Tropospheric Ozone Determination From Satellite Data*, J. Geophys. Res., 95, 3,599-3,617, 1990.
- Fleig, A.J., K.F. Klenk, P.K. Bhartia, D. Gordon, *User's Guide for the Total-Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Instrument First-Year Ozone-T Data Set*, NASA, Ref. 1096, 1982.
- Fonrobert, E., *Das Ozon*, Enke Verlag, Stuttgart, 282, 1916.
- Font, I., *El Tiempo Atmosférico de las Islas Canarias*, Servicio Meteorológico Nacional (INM), Serie A, No. 26, 1956.
- García-Méndez, A., *La Vorticidad Potencial como Campo de Pronóstico/Diagnóstico*, 2º Simposio Nacional de Predicción INM, 384-397, INM-Spain, 1991.
- García-Méndez, A., *Estudio de una Ciclogénesis Atlántica Explosiva Desde el Punto de Vista de la Vorticidad Potencial*, 3^{er} Simposio Nacional de Predicción. Nota Técnica del INM, 1993.
- Geller, M.A., M-F. Wu, *Troposphere-Stratosphere General Circulation Statistics*, in Transport Processes in the Middle Atmosphere, G. Visconti and R. García Ed., Reidel Publishing Company, NATO ASI Series, 1987.
- Godson, W.L., *The Representation and Analysis of Vertical Distribution of Ozone*, Q. Jl. R. Met. Soc. 88, 377: 220-232, 1962.
- Götz, F.W.P., A.R. Meetham, G.M.B. Dobson, *The Vertical Distribution of ozone in the Atmosphere*, Procc. Roy. Soc., A145, 416-446, 1934.

- Graustein, W. K. Turekian, *⁷Be and ²¹⁰Pb Trace Aerosol Transport from Continents to the Mid-Atlantic Ocean*, EOS, Transactions, American Geophysical Union 70, 1038, 1989.
- Guderian, R., D.T. Tinguey, R. Rabe, *Effects of Photochemical Oxidants on Plants*, Air Pollution by Photochemical Oxidants, R. Guderian (Ed.), 129-346, Springer, Berlin, 1985.
- Guicherit, R., H. Van Dop, *Photochemical Production of Ozone in Western Europe (1971-1975) and its Relation to Meteorology*, Atmos. Environ., 11, 145-155, 1977.
- Haagen-Smit, A.J., *Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog*, Indust. Eng. Chem., 44, 1342, 1952.
- Haagen-Smit, A.J., M.M. Fox, *Ozone Formation in Photochemical Oxidation of Organic Substances*, Indust. Eng. Chem., 48, 1484, 1956.
- Hampson, J., *Photochemical Behavior of the Ozone Layer*, Canadian Armament Research and Development Establishment TN 1627/64, Canada, 1964.
- Harris, J.M., *The GMCC Atmospheric Trajectory Program*, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-116, Maryland-USA, 1982.
- Heath, D.F., A.J. Krueger, H.A. Roeder, B.D. Henderson, *The Solar Backscatter Ultraviolet and Total Ozone Mapping Spectrometer (SBUV/TOMS) for Nimbus G*, Opt. Eng., 14, 323, 1975.
- Hering, W.S., T.R. Borden, *Ozonesonde Observations Over North America*, Vol 4, AFCRL-64-30, Air Force Cambridge Research Laboratories, Bedford, Massachusetts, 365, 1967.
- Hesshaimer, V., I. Levin, M. Heimann, *Modelling the Global Distribution of CO₂ in the Atmosphere*, Extended abstracts of papers presented at the "Third International Conference on Analysis and Evolution of Atmospheric CO₂ Data: Present and Past", Hintzarten, WMO N.59, 1988.
- Hilsenrath, E., W. Attmannspacher, A. Bass, W. Evans, R. Hogemeyer, R.A. Barnes, W. Komhyr, K. Maursberger, J. Mentall, M. Proffitt, D. Robinson, S. Taylor, A. Torres, E. Weinstock, *Results from the Balloon Ozone Intercomparison Campaign (BOIC)*, J. Geophys. Res., 91, 13, 137-152, 1986.
- Horváth, M., L. Bilitzky, J. Hüttner, *Ozone*, Elsevier Science Publishing Company, 1985.
- Hoskins, B.J., M.E. McIntyre, W. Robertson, *On the Use and Significance of Isentropic Potential Vorticity Maps*, Quarterly J.R. Met. Society, 111, 877-946, 1985.
- Hunt, B.G., *Photochemistry Ozone in a Moist Atmosphere*, J. Geophys. Res., 71, 1385-1398, 1966.
- Husain, L., P.E. Coffey, R.E. Meyers, R.T. Cederwall, *Ozone Transport from Stratosphere to Troposphere*, Geophys. Res. Lett., 4, 363-365, 1977.
- INM, *Trayectorias Cinemáticas del LAM-INM*, Nota técnica interna, Madrid, 1988.

- Janach, W., *Surface ozone: Trend Details, Seasonal Variations, and Interpretation*, J. Geophys. Res., 94, 18289-18295, 1989.
- Junge, C.E., *Global Ozone Budget and Exchange Between Stratosphere and Troposphere*, Tellus, 14, 363-377, 1962.
- Junge, C.E., *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York, 1963.
- Karyampudi, V.M., *A Detailed Synoptic Scale Study of the Structure, Dynamics and Radiative Effects of the Saharan Air Layer Over the Eastern Tropical Atlantic During the GARP Atlantic Tropical Experiment*, Master's Thesis, Penna State Univ., 135, 1979.
- Keyser, D., M.J. Pecnick, *A Two Dimensional Primitive Equation Model of Frontogenesis Forced by Confluence and Horizontal Shear. Parts a and b*, Journal Atmospheric Sciences, 42, 1259-1305, 1985.
- Keyser, D., M.A. Shapiro, *A Review on the Structure and Dynamics of Upper Levels Frontal Zones*, Monthly Weather Review, 114, 452-459, 1986.
- Kerr, J.B., C.L. Mateer, C.T. McElroy, D.I. Wardle, *Intercomparison of the Dobson and Grating Ozone Spectrophotometer*, Proc. of the Joint Symposium on Atmospheric Ozone. (K.H. Grasnick, Ed.), Dresden, antigua R.D.A., 109-120, 1976.
- Kerr, J.B., C.T. McElroy, R.A. Olafson, *Measurements of Ozone with the Brewer Ozone Spectrophotometer*, Proc. Quadrennial Int. Ozone Symp. (J. London, Ed.), Boulder, Colorado, USA, 74-79, 1980.
- Kerr, J.B., C.T. McElroy, D.I. Wardle, R.A. Olafson, W.F.J. Evans, *The Automated Brewer Spectrophotometer*, Atmospheric Ozone, Proc. Quadrennial Int. Ozone Symp. (C.S. Zerefos y A. Ghazi, Eds.), Halkidiki, Grecia, 396-401, 1984.
- Kerr, J.B., I.A. Asbridge, W.F.J. Evans, *Intercomparison of Total Ozone Measured by the Brewer and Dobson Spectrophotometers at Toronto*, J. Geophys. Res., 93, 11129-11140, 1988.
- Khrgian, A. Kh., *The Physics of Atmospheric Ozone*, Keter Publishing House Jerusalem Ltd. Edited by P. Greenberg, 1973.
- Khrgian, A. Kh., G.I. Kuznetsov, A.V. Kondrat'eva, *Atmospheric Ozone*, Edited by D.I. Nasilov, Izdatel'stvo Nauka, Moskva, 30-35, 1975.
- Kirchhoff, V., E. Hilsenrath, A.G. Motta, Y. Sahai, R.A. Medrano-B, *Equatorial Ozone Characteristics as Measured at Natal (5.9°S, 35.2°W)*, J. Geophys. Res., Vol 88, 6, 812-6, 818, 1983.
- Kirchhoff, V., E.V. Browell, G.L. Gregory, *Ozone Measurements in the Troposphere of an Amazonian Rain Forest Environment*, J. Geophys. Res., 93, D12, 15850-15860, 1988.
- Kleinman, L.I., P.H. Daum, *Vertical Distribution of Aerosol Particles, Water Vapor, and Insoluble Trace Gases in Convectively Mixed Air*, J. Geophys. Res., 96, D1, 991-1005, 1991.

- Klenk, K.F., P.K. Bhartia, A.J. Fleij, V.G. Kaveeshwar, R.D. McPeters, P.M. Smith, *Total Ozone Determination from Backscattered Ultraviolet (BUV) Experiment*, J. Appl. Meteorol., 21, 1672, 1982.
- Kley, D., A. Volz-Thomas, F. Mülheims, *Ozone Measurements in Historic Perspective*, Tropospheric Ozone, D. Reidel Publishing Company, NATO ASI Series C, Vol 227, 63-72, 1988.
- Kley, D., H. Geiss, V.A. Mohnen, *Concentrations and Trends of Tropospheric Ozone and Precursor Emissions in the United States and Europe*, Atmos. Environ., 1993.
- Komhyr, W.D., *A Carbon-Iodine Ozone Sensor for Atmospheric Soundings*, Procc. of the Ozone Symposium, Alburquerque, NM.H.U. Dütsch (Ed.), WMO, Geneva, 1964.
- Komhyr, W.D., *Electrochemical Concentration Cells for Gas Analysis*, Ann. Geophys., 25, 203-210, 1969.
- Komhyr, W.D., T.B. Harris, *Development of an ECC Ozonesonde*, NOAA Tech. Report ERL 200-APCL 18, 1971.
- Komhyr, W.D., S.J. Oltmans, A.N. Chopra, P.R. Franchois, *Performance Characteristics of High-Altitude ECC Ozonesondes*, Atmospheric Ozone, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Halkidiki, Greece, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 499-503, 1985.
- Komhyr, W.D., *Operations Handbook. Ozone Measurements to 40 km Altitude With Model 4A Electrochemical Concentration Cell (ECC) Ozonesondes (Used with 1680-Mhz Radiosondes)*, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-149, 49, Boulder, Colorado, USA, 1986.
- Komhyr, W.D., R.A. Barnes, G.B. Brothers, J.A. Lathrop, D.P. Opperman, , *Electrochemical Concentration Cell Ozonosonde Performance Evaluation During STOIC 1989*, J. Geophys Res., 100, D5, 9231-9244, 1995a.
- Komhyr, W.D., B.J. Connor, I.S. McDermid, T.J. McGee, A.D. Parrish, J.J. Margitan, *Comparison of STOIC 1989 Ground-Based Lidar, Microwave Spectrometer, and Dobson Spectrometer Umkehr Ozone Profiles with Ozone Profiles from Balloon-Borne Electrochemical Concentration Cell Ozonesondes*, J. Geophys Res., 100, D5, 9273-9282, 1995b.
- Koppmann, R., R. Bauer, F.J. Johnen, C. Plass, J. Rudolph, *The Distribution of Light Nonmethane Hydrocarbons Over the Mid-Atlantic: Results of the Polarstern Cruise ANT VII/1*, J. Atmos. Chem., 15, 215-234, 1992.
- Kritz, M.A., S.W. Rosner, K.K. Kelly, M. Loewenstein, K.R. Chan, *Radon Measurements in the Lower Tropical Stratosphere: Evidence for Rapid Vertical Transport and Dehydration of Tropospheric Air*, J. Geophys. Res., 98, D5, 8725-8736, 1993.
- Langer, S., I. Wängberg, E. Ljungström, *Heterogeneous Transformation of Peroxyacetylnitrate*, Atmos. Environ., 26, 3089-3098, 1992.
- Lenschow, D.H., R. Pearson, B.B. Stankov, *Measurements of Ozone Vertical Flux to Ocean and Forest*, J. Geophys. Res., 87, 8833-8837, 1982.

- Levin, I., K.O. Münnich, W. Weiss, *The Effect of Anthropogenic CO₂ and ¹⁴C sources on the Distribution of ¹⁴C in the Atmosphere*, Radiocarbon, 22, 379-391, 1980.
- Levin, I., G. Bonani, P. Carretero, E. Cuevas, V. Hudec, M. Schwager, M. Suter, M. Thom, N. Trivett, *Quasi-Continuous Observations of the Isotopic Composition of Atmospheric Methane at Alert, Canada (83° N, 62° W), Izaña, Tenerife (28° N, 16° W) and G. v. Neumayer Station, Antarctica (70° S, 8° W)*, EPOCH The Global Carbon Cycle and its Perturbation by Man and Climate Report. (ECC Project), 1993.
- Levin, I., V. Hesshaimer, R. Neubert, H. Sartorius, W. Weiss, *A Global Network of Quasi-continuous Observations of Atmospheric ¹⁴CO₂ and ⁸⁵Krypton*, M. Heimann (Ed.) Annual Report of the ESCOBA-Atmosphere Subproject. European Union, Brussels, 1994.
- Levy, A., *Analyse de L'Air Atmosphérique-Ozone*, Annales d'Observatoire Municipal de Montsouris, 8, 289-291, 1907.
- Levy-II, H., *Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted*, Science, 173, 141-143, 1971.
- Levy-II, H., J. Mahlman, W. Moxim, S. Liu, *Tropospheric Ozone: The Role of Transport*, J. Geophys. Res., 90, 3753-3772, 1985.
- Liu, S.C., D. Kley, M. McFarland, J.D. Mahlman, H. Levy II, *On the Origin of Tropospheric ozone*, J. Geophys. Res., 85, 7546-7752, 1980.
- Liu, S.C., M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, D.D. Parrish, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hübler, P.C. Murphy, *Ozone Production in the Rural Troposphere and Implications for Regional and Global Ozone Distribution*, J. Geophys. Res., 92, 4191-4207, 1987.
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, M.B. McElroy, *Tropospheric Chemistry: A Global Perspective*, J. Geophys. Res., 86, 7210-7254, 1981.
- Logan, J.A., *Nitrogen Oxides in the Troposphere: Global and Regional Budgets*, J. Geophys. Res., 99, 10785-10807, 1983.
- Logan, J.A., *Tropospheric Ozone: Seasonal Behaviour, Trends, and Anthropogenic Influence*, J. Geophys. Res., 90, 10, 463-10482, 1985.
- London, J., *The Observed Distribution of Atmospheric Ozone and its Variation*, Ozone in the Free Atmosphere, R. Whitten and S. Prasad (Ed.), 11-80, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1985.
- Lopez, A., M.L. Huertas, J.M. Lacome, *Numerical Simulations of the Ozone Chemistry Observed Over Forested Tropical Areas During DECAFE Experiments*, J. Geophys. Res., 97, D6, 6149-6158, 1992.
- Low, P.S., P.M. Kelly, *Variations in Surface Ozone Trends Over Europe*, Geophys. Res. Letts., 19, 11, 1117-1120, 1992.
- Ludwick, J.D., T.D. Fox, L.L. Wendall, *Ozone and Radionuclide Correlations in Air of Marine Trajectories at Quillayute*, Washington, J. Air Poll. Contr. Assoc., 26, 565-569, 1976.

- Mallman, J.D., *On the Maintenance of the Polar Front Jet Stream*, J. Atmos. Sci., 30, 544-557, 1973.
- Mallman, J.D., H.B. Levy, W.J. Moxim, *Three Dimensional Tracer Structure and Behaviour as Simulated in Two Ozone Precursor Experiments*, J. Atmos. Sci., 37, 655-685, 1980.
- Marenco, A., J. Fontan, *Etude des Variations des ^7Be , ^{32}P , ^{90}Sr , ^{210}Pb et ^{210}Po dans la Troposphere*, Tellus, XXVI (3), 386-400, 1974.
- Marenco, A., F. Said, *Meridional and Vertical Ozone Distribution in the Background Troposphere (70°N-60°S; 0-12 km Altitude) from Scientific Aircraft Measurements during the STRAT0Z III Experiment*, Atmos. Environ., 23, 1, 201-214, 1989.
- Marenco, A., J.C. Medale, S. Prieur, *Study of Tropospheric Ozone in the Tropical Belt (Africa, America) from STRAT0Z and TROPOZ Campaigns*, Atmos. Environ., 24A, 11, 2823-2834, 1990.
- Marenco, A., *Evolution de l'Ozone Troposphérique au Cours du XX-ème Siècle*, CNRS-France, Laboratoire d'Aérodologie, Lettre pigb-pmrc, 10-11, 1995.
- Mast, G.M., H.E. Saunders, *Research and Development of the Instrumentation of Ozone Sensing*, Inst. Soc. Am. Trans., 1, 325, 1962.
- Mateer, C.L., J.J. Deluisi, *The Estimation of the Vertical Distribution of Ozone by the Short Umkehr Method*, Proc. Quad. Ozone Symp., Boulder, Colorado (USA), 64-73, 1980.
- Megie, G.J., G. Ancellet, J. Pelon, *Lidar Measurements of Ozone Vertical Profiles*, Applied Optics, 24, 3454-3463, 1985.
- McConnell, J.C., M.B. McElroy, S.C. Wofsy, *Natural Sources of Atmospheric CO*, Nature, 233, 187-188, 1971.
- McDonald, W.F., *Atlas of Climatic Charts of the Oceans*, U.S. Department of Agriculture, Weather Bureau, Washington, D.C., 1938.
- McElroy, C.T., C.L. Mateer, J.B. Kerr, D.I. Wardle, *Umkehr Observation Made with the Brewer Ozone Spectrophotometer*, Proc. Quad. Ozone Symp., Gottingen, Germany, 1988.
- McPeters, R.D., W.D. Komhyr, *Long-Term Changes in the Total Ozone Mapping Spectrometer Relative to World Primary Standard Dobson Spectrometer 83*, J. Geophys. Res., Vol 96, 2, 987-2,993, 1991.
- Merrill, J.T., R. Bleck, D. Boudra, *Techniques of Lagrangian Trajectory Analysis in Isentropic Coordinates*, Monthly Weather Review, 114, No.3, 571-582, 1986.
- Merrill, J.T., *Atmospheric Long Range Transport to the Pacific Ocean*, Chemical Oceanography, 10, edited by J.P. Riley and R. Duce, 15-50, Academic, San Diego, Calif., 1989.
- Merrill, J.T., *Isentropic Airflow Probability Analysis*, J. Geophys Res., 99, D12, 25881-25889, 1994.

- Millán, M., B. Artñano, *Mesometeorological Cycles of Air Pollution in the Iberian Peninsula*, Air Pollution Research Report 44, Commission of the European Communities, 1992.
- Millán, M., M.J. Sanz, *La Contaminación Atmosférica en la Comunidad Valenciana: Estado de Conocimientos sobre los Problemas en el Maestrazgo y Els Ports de Castellón*, Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, Informe 93-1, 1993.
- Millán, M., R. Salvador, E. Mantilla, B. Artñano, *Meteorology and Photochemical Air Pollution In Southern Europe: Experimental Results from EC Research Projects*, Atmos. Environ, 1994.
- Mitchel, J.F.B., *The "Greenhouse" Effect and Climate Change*; Reviews of Geophysics, 27, 1, 115-139, 1989.
- Mohnen, V.A., W. Goldstein, W.C. Wang, *Tropospheric Ozone and Climate Change*, Air & Waste, 43, 1332-1344, 1993.
- Montelongo, F.G., V.V. Castro, L. Galindo, E. Cuevas, *Metals in Airborne Particulates at the Izaña Baseline Observatory, Tenerife (Spain): A Preliminary Study*, Environ. Pollution, Vol I, 394-400, Edited by B. Nath, 1991.
- Moody, J.L., S.J. Oltmans, H. Levy II, J.T. Merrill, *Transport Climatology of Tropospheric Ozone: Bermuda, 1988-1991*, J. Geophys. Res., 100, 7179-7194, 1995.
- Moore, H.E., S.E. Poet, E.A. Martell, ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po Profiles and Aerosol Residence Time Versus Altitude, J. Geophys. Res., 78, 7065-7075, 1973.
- Munzert, K., R. Reiter, H.J. Kanter, K. Pötzl, *Effect of Stratospheric Intrusions on the Tropospheric Ozone*, Ozone Symposium Proc., 735-739, Greece, 1984.
- Murphy, D.M., D.W. Fahey, M.H. Proffitt, S.C. Liu, K.R. Chan, C.S. Eubank, S.R. Kawa, K.K. Kelly, *Reactive Nitrogen and its Correlation with Ozone in the Lower Stratosphere and Upper Troposphere*, J. Geophys. Res., 98, 8751-8773, 1993.
- Nakazawa, T., K. Miyashita, S. Aoki, M. Tanaka, *Temporal and Spatial Variations of Upper Tropospheric and Lower Stratospheric Carbon Dioxide*, Extended abstracts of papers presented at the "Third International Conference on Analysis and Evolution of Atmospheric CO₂ Data: Present and Past", Hinterzarten, WMO N.59, 1988.
- Navascués, B., C. Rus, A. Pastor, F. Elizaga, *Estación Base de Izaña. Datos Provisionales*, INM, Ministerio de Transportes, Turismo y Comunicaciones, Madrid, 1989.
- Navascués, B., C. Rus, *Carbon Dioxide Observations at Izaña Baseline Station*, Tellus, 43B, 118-125, 1991.
- Newell, H.R.E., *Transfer through the Tropopause and within the Stratosphere*, Q. J. R. Met. Soc., 89, 380, 167-204, 1963.
- Newell, R.E., J.W. Kidson, D.G. Vincent, G.J. Boer, *The General Circulation of the Tropical Atmosphere and Interactions with Extratropical latitudes*; The Colonial Press Inc., USA, 1972.

- Nydal, R., *Variation in ^{14}C Concentration in the Atmosphere During the Last Several Years*, Tellus, 18, 271-279, 1965.
- Oliva, E., *La Tropopausa*, Notas Técnicas del INM, Madrid, 1986
- Oltmans, S.J.; W. Komhyr, P.R. Franchois, W.A. Matthews, W.A., *Tropospheric Ozone: Variations from Surface and ECC ozone sonde observations*, Ozone in the Atmosphere, Bojkov, R., Fabian P., Eds., Deepak Publishing, 539-543, 1989.
- Oltmans, S.J., *Climatology of Arctic and Antarctic Ozone*, in The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions, edited by H. Niki, 25-40, Springer, Berlin, 1993.
- Oltmans, S., H. Levy II, J. Merrill, J. Moody, E. Cuevas, M. Trainer, J. Lathrop, J. Harris, M. O'Neill, H. Voemel, *Summer and Spring Tropospheric Ozone Profiles Over the North Atlantic from Ozonesonde Measurements*, Fall Meeting. American Geophysical Union. Page 92, 1994a.
- Oltmans, S.J., H. Levy II, *Surface Ozone Measurement from a Global Network*, Atmos. Environ., 28, 9-24, 1994b.
- Oltmans, S., H. Levy II, J.M. Harris, J.T. Merrill, J.L. Moody, J. Lathrop, E. Cuevas, M. Trainer, M.S. O'Neill, J.M. Prospero, H. Vömel, B.J. Johnson, *Summer and Spring Ozone Profiles Over the North Atlantic from Ozononesonde Measurements*, J. Geophys. Res. (en prensa), 1995.
- OMM, *Atmospheric Ozone 1985*, WMO Report No 16, World Meteorological Organization, Geneve, 1985.
- Palmén, E., C.W. Newton, *Atmospheric Circulation Systems*, International Geophysics Series, Vol. 13, Academic Press Ed., 1969.
- Pérez, J., Abad, I., *Climatología de Izaña*, Nota técnica interna, Estación VAM de Izaña, Tenerife, 1995.
- Piotrowicz, S.R., D.A. Boran, Ch. F. Fischer, *Ozone in the Boundary Layer of the Equatorial Pacific Ocean*, J. Geophys. Res., 91, D12, 13113-13119, 1986.
- Plass, C., R. Koppmann, J. Rudolph, *Light Hydrocarbons in the Surface Water of the Mid-Atlantic*, J. Atmos. Chem., 15, 235-251, 1992.
- Price, J.D., G. Vaughan, *Statistical Studies of Cut-off Low Systems*, Ann. Geophys., 10, 96-102, 1992.
- Proffitt, M.H., R.J. McLaughlin, *Fast Response Dual-Beam UV Absorption Ozone Photometer Suitable for Use on Stratospheric Balloons*, Rev. Sci. Instru., 54, 1719-1728, 1983.
- Prospero, J.M., T.N. Carlson, *Saharan Air Outbreaks Over the Tropical North Atlantic*, Pageoph, 119, 677-691, 1981.
- Prospero, J.M., R. Schmitt, E. Cuevas, D. Savoie, W. Graustein, K. Turekian, A. Volz-Thomas, A. Diaz, S. Oltmans, H. Levy-II, *Temporal Variability of Summer-time Ozone and Aerosols in the Free Troposphere over the Eastern North Atlantic*, Geophys. Res. Lett., 22, 21, 2925-2928, 1995.

- Rama, *Atmospheric Circulation from Observations of Natural Radioactivity*, J. Geophys. Res., 68, 3861-3866, 1963.
- Redondas, A., *Programa de Medidas de Radiación Ultravioleta Espectral en el Observatorio VAM de Izaña: Primeros Resultados*, Poster en la VIII Asamblea de Geodesia y Geofísica, Madrid, 29-Mayo a 1-Junio, 1995.
- Reed, R.J., E.F. Danielsen, *Fronts in the Vicinity of the Tropopause*, Arch. Meteor. Geophys. Bioklam., A11, 1-17, 1959.
- Regener, E., V.H. Regener, *Aufnahmen des Ultravioletten Sonnenspektrums in der Stratosphäre und Vertikale Ozonverteilung*, Phys. Z., 35, 778-793, 1934.
- Regener, V.H., *Neue Messungen der Vertikalen Verteilung des Ozons in der Atmosphäre*, Phys. Z., 109, 642-670, 1938.
- Regener, V.H., *Measurement of Atmospheric Ozone with the Chemiluminescent Method*, J. Geophys. Res., 69, 3795, 1964.
- Rex, D.F. (Editor), *Climate of the Free Atmosphere*, World Survey of Climatology (Volume 4), Elsevier Publishing Company, 1969.
- Rudolph, J., A. Khedim, B. Bonsang, *Light Hydrocarbons in the Tropospheric Boundary Layer Over Tropical Africa*, J. Geophys. Res., 97,D6, 6181-6186, 1992.
- Sancho, P., J. de la Cruz, A. Díaz, F. Martín, E. Hernández, F. Valero, B. Albarrán, *A Five-Year Climatology of Back-Trajectories from the Izaña Baseline Station, Tenerife, Canary Islands*, Atmos. Environ., 26A, 1081-1096, 1992.
- Sandroni, S., D. Anfossi, S. Viarengo, *Surface Ozone Levels at the End of the Nineteenth Century in South America*, J. Geophys. Res., 97, 2535-2539, 1992.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero, E.S. Saltzman, *Non-Sea-Salt Sulfate and Nitrate in Trade Wind Aerosols at Barbados: Evidence for Long-Range Transport*, J. Geophys. Res., 94, D4, 5069-5080, 1989a.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero, E.S. Saltzman, *Nitrate, Non-Seasalt Sulfate and Methanesulfonate Over the Pacific Ocean*, Chemical Oceanography, 10, 219-250, Academic Press Limited, 1989b.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero, J.T. Merrill, M. Uematsu, *Nitrate in the Atmospheric Boundary layer of the Tropical South Pacific: Implications Regarding Sources and Transport*, J. Atmos. Chem., 8, 391-415, 1989c.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero, S.J. Oltmans, W.C. Graustein, K.K. Turekian, J.T. Merrill, H. Levy II, *Sources of Nitrate and Ozone in the Marine Boundary layer of the Tropical North Atlantic*, J. Geophys. Res., 97, 11575-11589, 1992.
- Savoie, D.L., R. Arimoto, J.M. Prospero, R.A. Duce, W.C. Graustein, K.K. Turekian, J.N. Galloway, W.C. Keene, *Oceanic and Anthropogenic Contributions to Non-Sea-Salt Sulfate in the Marine Boundary Layer Over the North Atlantic Ocean*, J. Geophys. Res., 1995 (en prensa).

- Seiler, W., Schmidt, U., *New Aspects on CO and H₂ Cycles in the Atmosphere*, Proc. Int. Conf. Structure, Composition, General Circulation Upper Lower Atmosphere, Melbourne, 1, 192-222, 1974.
- Schmitt, R., *Globale Untersuchungen des Kohlendioxid-Konzentrationsfeldes Mittels Eines Neuentwickelten Meßgerätes*, Dissertation, Universität Frankfurt, FRG, 1976.
- Schmitt, R., B. Schreiber, I. Levin, *Effects of Long-Range Transport on Atmospheric Trace Constituents at the Baseline Station Tenerife (Canary Islands)*, J. Atmos. Chem. 7, 335-351, 1988.
- Schmitt, R., P. Matuska, *Ozone in the Free Troposphere Over the North Atlantic: Production and Long-Range Transport*, EUROTRAC (Subproject TOR) 1990 Annual Report, 1990.
- Schmitt, R., L. Hansen, *Ozone in the Free Troposphere Over The North Atlantic: Production and Long-Range Transport*, EUROTRAC (Subproject TOR) 1992 Annual Report, 1992.
- Schmitt, R., P. Matuska, P. Carretero, L. Hansen, K. Thomas, *Ozono in der Freien Troposphäre: Produktion und Großräumiger Transport*, Report to BFT (contract 07 EU 764), Germany, 1993a.
- Schmitt, R., A. Volz-Thomas, P. Matuska, P. Carretero, L. Hansen, K. Thomas, *Klimatologie Von Ozon, PAN, NMKW und J(NO₂) in der Freien Troposphäre über dem Südlichen Nordatlantik*, EUROTRAC (Subproject TOR) 1993 Annual Report, 1993b.
- Schotland, R.M., *Some Observations of the Vertical Profile of water Vapor by a Laser Optical Radar*, Proceedings of the 4th Symposium on Remote Sensing of the Environment, U. Of Michigan Press, Ann Arbor, Michigan, USA, 273, 1966.
- Seiler, W., J. Fishman, *The Distribution of Carbon Monoxide and Ozone in the Free Troposphere*, J. Geophys. Res., 86, C8, 7255-7265, 1981.
- Singh, H.P., P.L. Hanst, *Peroxyacetylnitrate (PAN) in the Unpolluted Atmosphere: An important Reservoir For Nitrogen Oxides*, Geophys. Res. Lett., 8, 941-944, 1981.
- Singh, H.P., D. Herlth, D. O'Hara, K. Zahnle, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, R. Talbot, P.J. Crutzen, M. Kanakidou, *Relationship of Peroxyacetylnitrate to Activate and Total Odd Nitrogen at Northern High Latitudes: Influence of Reservoir Species on No_x and O₃*, J. Geophys. Res., 97, 16523-16530, 1992.
- Smit, H.G.J., *Vertical Ozone Soundings in TOR*, ICH-2 Technical Note, KFA Jülich, Alemania, 1988.
- Smit, H.G.J., D. Kley, S. McKeen, A. Volz, S. Gilge, *The Latitudinal and Vertical Distribution of Tropospheric Ozone Over the Atlantic Ocean in the Southern and Northern Hemispheres; Ozone in the Atmosphere*, Bojkov, R., Fabian P., Eds., Deepak Publishing, 419-422, 1989a.
- Smit, H.G.J., S. Gilge, D. Kley, *The Meridional Distribution of Ozone and Water Vapor Over the Atlantic Ocean Between 30°S and 52°N in September/October 1988*, Procc. Fifth European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Varese, Italy, 1989b.

- Smit, H.G.J., D. Kley, H. Loup, W. Sträter, *Distribution of Ozone and Water Vapour Obtained from Soundings Over Jülich: Transport Versus Chemistry*, Procc. of EUROTRAC Symposium'92, P.M. Borrell et al. (Ed.), 145-148, SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands, 1993.
- Smit, H.G.J., W. Sträter, D. Kley, M.H. Profitt, *The Evaluation of ECC-Ozone Sondes Under Quasi Flight Conditions in the Environmental Simulation Chamber at Jülich*, Report to EUROTRAC (Subproject TOR), 1994.
- Steele, L.P., P.J. Fraser, R.A. Rasmussen, M.A.K. Khalil, T.J. Conway, A.J. Crawford, R.H. Gammon, K.A. Masarie, K.W. Thoning, *The Global Distribution of Methane in the Troposphere*, J. Atmos. Chem., 5, 125-171, 1987.
- Stolarski, R.S.P., R.D. Bloomfield, R.D. McPeters, J.R. Herman, *Total Ozone Trends Deduced from Nimbus-7 TOMS Data*, Geophys. Res. Lett., Vol 18, 1,105-1,018, 1991.
- Strutt, R.J., *Ultra-Violet Transparency of the Lower Atmosphere and its Relative Poverty in Ozone*, Proc. Roy. Soc., A94, 260-268, 1918.
- Thomas, R.J., C.A. Barth, G.J. Rottman, D.W. Rusch, G.H. Mount, G.M. Lawrence, R.W. Sanders, G.E. Thomas, L.E. Clements, *Ozone Density Distribution in the Mesosphere (50-90 km) Measured by the SME Limb Scanning Near Infrared Spectrometer*, Geophys. Res. Lett., 10, 245-248, 1983.
- Thompson, A.M., *The Oxidizing Capacity of the Earth's Atmosphere: Probable Past and Future Changes*, Science, 256, 1157-1165, 1992.
- Thompson, A.M., D.P. McNamara, K.E. Pickering, R.D. McPeters, *Effect of Marine Stratocumulus on TOMS Ozone*, J. Geophys. Res., 98, 23,051-23,057, 1993.
- Tiao, G.C.; G.E.P. Box, W.J. Hamming, *Analysis of Los Angeles Photochemical Smog data: A statistical Overview*, J. Air Poll. Control Assoc., Vol 25, No 3, 260-268, 1975.
- Tie, X., C.Y.J. Kao, E.J. Mroz, *Net Yield of OH, CO and O₃ from the Oxidation of Atmospheric Methane*, Atmos. Environ., 26A:125, 1992.
- Torriani, L., *Descripción de las Islas Canarias*, publicado en 1592, reeditado en 1978 por Goya Ediciones, Santa Cruz de Tenerife. Cfr. Ory, F., *Primeras Investigaciones Meteorológicas en el Pico del Teide*, Calendario Meteorológico del INM, 249-260, Madrid, 1995.
- Turekian, K.K., W.C. Graustein, J.K. Cochran, *Lead-210 in the SEAREX Program: An Aerosol Tracer Across the Pacific*, Chemical Oceanography, Vol 10, Edited by J.P. Riley, R. Chester, and R.A. Duce, 51-81, Academic, San Diego, Calif., 1989.
- UK Meteorological Office, *Weather in the Mediterranean*, Vol 1, Air Ministry, Her Majesty's Stationery Office, 1962.
- Uman, M.A., *The Lightning Discharge*, Volume 30 in International Geophysics Series, Academic Press Inc., 1987.
- Valero, F.; Y. Luna, M.L. Martín, P. Sancho, *Tropospheric Ozone Concentrations Related to Atmospheric Conditions at Izaña BAPMoN Weather Station, Canary Islands*; Il Nuovo Cimento, Vol 15,C,N.2, 159-172, 1992.

-
- Vassy, E., A.T. Vassy, *Influence du Rayonnement Solaire sur la Température Moyenne de l'Ozone Atmosphérique*, Compr. Rend., Vol 208, 1518-1520, 1939.
- Vaughan, G., *Stratosphere-Troposphere Exchange of ozone*, Tropospheric Ozone, Isaksen, I., Ed., D. Reidel Publishing Company, 125-135, 1988.
- Vaughan, G., J.D. Price, *Ozone Transport into the Troposphere in a Cut-Off Low Event*, *Ozone in the Atmosphere*, Bojkov, R., Fabian P., Eds., Deepak Publishing, 415-418, 1989.
- Viezee, W., H.B. Singh, *The Distribution of Beryllium-7 in the Troposphere: Implications on Stratospheric/Tropospheric Air Exchange*, Geophys. Res. Lett., 7, 10, 805-808, 1980.
- Volz-Thomas, A., D. Kley, *Ozone Measurements in the 19th Century: Evaluation of the Montsouris Series*, *Nature*, 332, 240-242, 1988.
- Volz-Thomas, A., *Trends in Photo-Oxidant Concentrations*, Proceedings of EUROTRAC Symposium'92, P.M. Borrell et al., Ed., SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands, 59-64, 1993.
- Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Volume 41, in International Geophysics Series, Academic Press, 158, 1987.
- Zurita, E., *El Ozono Cerca del Suelo en la Atmósfera de Madrid: Variaciones Temporales y Formación Fotoquímica*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1979.
- Zurita, E., M. Castro, *Formación Fotoquímica de Ozono en la Atmósfera de Madrid*, Rev. Geofísica, 38, 81-84, 1982.
- Zurita, E., M. Castro, *A Statistical Analysis of Mean Hourly Concentrations of Surface Ozone at Madrid (Spain)*, Atmos. Environ., 17, 11, 2213-2220, 1983.